



Nélia Cristina Honório Luís

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Efeito de Memória na Gravação de Informação em PDLCs

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Dr. João Carlos da Silva Barbosa
Sotomayor

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Susana Filipe Barreiros

Arguente: Prof. Dr. Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2014



Departamento de Química

Efeito de Memória na Gravação de Informação em PDLCs

Por:

Nélia Cristina Honório Luís

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obter o Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Lisboa

2014

Nélia Cristina Honório Luís, Copyright

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor João Sotomayor quero agradecer o facto de me ter acompanhado e orientado neste trabalho, a disponibilidade e simpatia.

À Professora Teresa Barros e à Doutora Krasimira Petrova, quero agradecer a ajuda em síntese, o incentivo e a simpatia que sempre demonstraram para comigo.

À Professora Doutora Madalena Dionísio pela sua simpatia e ajuda nos estudos de DSC.

Ao Professor Mário Eusébio pelo desenvolvimento do programa utilizado nos estudos eletro-óticos.

À Professora Elvira Fortunato e à Daniela Gomes pela ajuda com o SEM.

À Ana Mouquinho agradeço a ajuda e o apoio tanto em síntese como no resto do trabalho, as horas bem passadas de conversa e a paciência.

À Mariana Moreira quero agradecer a ajuda neste trabalho, o companheirismo e a amizade demonstrada ao longo destes anos, que “não são muitos, não foram poucos, bastantes!”.

À Andreinha pela ajuda no estudo de FTIR, por todas as horas de companhia, paciência e apoio.

À Rafaela Santos agradeço a ajuda com o estudo de efeito joule, o apoio que demonstrou no início deste trabalho e a amizade demonstrada ao longo dos anos que passámos juntas.

À Maria Catarina Silva pela ajuda no estudo de efeito joule e no DSC assim como a sua disponibilidade e simpatia.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento através projeto PTDC/CTM-POL/122845/2010.

À D. Idalina e à D. Conceição, agradeço a disponibilidade e a simpatia.

À Vanda e ao Silvestre quero agradecer as horas bem passadas na sua companhia, a disponibilidade e a simpatia que sempre tiveram comigo.

A todos os meus amigos, tanto da FCT como fora dela, obrigado pelo apoio demonstrado ao longo destes anos.

À minha família agradeço todo o apoio e carinho.

Por fim, quero agradecer às duas pessoas mais importantes da minha vida, ao meu Pai e à minha Mãe, obrigado pelo apoio, dedicação, carinho e paciência que tiveram comigo durante todos estes anos, foi graças a vocês e por vocês que cheguei até aqui. Obrigado!

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia através do projeto
PTDC/CTM-POL/122845/2010

Resumo

Neste trabalho, para a preparação de filmes de PDLC, utilizou-se o cristal líquido E7 comercializado pela Merck, dois oligómeros e um monómero, comercializados pela Sigma-Aldrich (PPGA, PPGMA e DTMP4A) e um monómero sintetizado (PE4MA). Os PDLCs foram obtidos através do método de separação de fases induzida por polimerização utilizando o AIBN como iniciador térmico de polimerização.

Foram estudados dois tipos de copolimerização utilizando diferentes proporções em peso de DTMP4A com PPGA e PE4MA com PPGMA.

Para caracterizar os PDLCs, utilizaram-se várias técnicas: estudos eletro-óticos (EO) de modo a determinar a resposta de transmitância com a aplicação do campo elétrico, Microscopia de Luz Polarizada (POM) que permitiu observar a distribuição do cristal líquido na rede polimérica antes e depois da aplicação de um campo elétrico, Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) com o objetivo de estudar a morfologia da rede polimérica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) para a caracterização térmica dos monómeros/oligómeros e dos polímeros.

Para testar o aquecimento por efeito de Joule através de uma fonte elétrica, produziram-se células em maior escala. Para tal, foram utilizados dois vidros condutores com uma camada de alinhamento de poli-imida. Estes foram sobrepostos com um espaçamento de 23 μm . As células foram preenchidas com uma amostra que obteve 100% de efeito de memória permanente nas células comerciais (30% (25%PE4MA + 75%PPGMA) /70%E7).

Abstract

Liquid crystal E7 commercially available by Merck, a monomer and two oligomers commercially available by Sigma-Aldrich (PPGA, PPGMA and DTMP4A), and a synthesized monomer (PE4MA) were used in order to prepare new PDLC films. The PDLCs were obtained by the method of polymerization induced phase separation using AIBN as a thermal polymerization initiator.

Two types of copolymerization were studied using different proportions in weight of DTMP4A with PPGA and PE4MA with PPGMA.

To characterize PDLCs, various techniques were used: electro-optical studies (EO) to determine the transmittance response on applied electrical field, Polarized Optical Microscopy (POM) which allowed to observe the distribution of the liquid crystal in the polymer matrix, before and after application of an electric field, Scanning Electron Microscopy (SEM) to study the morphology of the polymer matrix and Differential Scanning Calorimetry (DSC) for thermal characterization of monomers/oligomers and polymers.

Scale-up was used with the purpose of testing the heating by joule effect through an electrical source. These cells were composed by two conductive glasses with an alignment layer of polyimide, this two glasses were overlapped with a 23 μm spacing. These cells were filled with a sample that obtained 100% of permanent memory effect (30% (25%PE4MA + 75%PPGMA)+70%E7).

Índice

Agradecimentos.....	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Abreviaturas	xix
1. Introdução	3
1.1. Cristais Líquidos	3
1.1.1. Tipos de cristal líquido.....	3
1.1.2. Propriedades do cristal líquido	4
1.2. Cristal líquido disperso numa matriz polimérica (PDLC).....	5
1.2.1. Efeito histerese/ Efeito de memória permanente (M).....	6
1.2.2. Morfologia de um PDLC	7
1.2.3. Efeito Ancoragem	9
1.2.4. Aplicações	10
2. Materiais e Métodos	11
2.1. Materiais	11
2.1.1. Compostos utilizados para a síntese de monómeros	11
2.1.2. Cristal líquido.....	11
2.1.3. Monómeros e Oligómeros	12
2.1.4. Iniciador de Polimerização	13
2.1.5. Células Comerciais.....	13
2.1.6. Vidros condutores.....	14
2.2. Métodos	15
2.2.1. Síntese de Monómeros	15
2.2.2. Preparação de Soluções e PDLCs.....	15
2.2.3. Microscopia de Luz Polarizada (POM).....	15
2.2.4. Estudo Electro-Ótico.....	16
2.2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	17
2.2.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	17

2.2.7.	Aquecimento por Efeito de Joule	18
3.	Resultados Experimentais e Discussão.....	19
3.1.	Estudo do sistema contendo o monómero DTMP4A	19
3.1.1.	Variação da percentagem de cristal líquido	20
3.1.2.	Copolimerização do DTMP4A com o PPGA	22
3.2.	Síntese de Monómeros	28
3.2.1.	Objetivo	28
3.2.2.	Processo experimental do PE4MA.....	28
3.2.3.	Síntese do PE4DEGMA	30
3.3.	Estudo do sistema contendo o monómero PE4MA	32
3.3.1.	Variação de percentagem de cristal líquido	33
3.3.2.	Copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA	34
3.3.3.	Aquecimento por efeito de Joule.....	41
4.	Conclusão	43
5.	Bibliografia.....	45
6.	Apêndices.....	47

Índice de Figuras

Figura 1.1- Esquema representativo dos estados da matéria de acordo com a temperatura.....	3
Figura 1.2- Anisotropia ótica.	4
Figura 1.3- Anisotropia dielétrica.....	5
Figura 1.4- Esquema do funcionamento do PDLC.	6
Figura 1.5- Propriedades Eletro-óticas de um PDLC. A- Sem efeito histerese, B- Com efeito histerese	6
Figura 1.6- Efeito de memória permanente num PDLC.....	7
Figura 1.7- Morfologia do tipo Swiss Cheese.	8
Figura 1.8- Configurações possíveis de cristal líquido no interior do micro domínio.....	8
Figura 1.9- Morfologia do tipo Polymer ball.	8
Figura 1.10- Efeito Ancoragem.	9
Figura 1.11- Janelas de Transparência Regulável.	10
Figura 1.12- Esquema de escrita digital.	10
Figura 2.1- Estrutura química do DTMP4A.	12
Figura 2.2- Estrutura química do PE4MA.	12
Figura 2.3- Estrutura química do PPGA.....	13
Figura 2.4- Estrutura química do PPGMA.	13
Figura 2.5- Estrutura do AIBN.	13
Figura 2.6- Esquema da célula comercial de ITO LC2-20.....	14
Figura 2.7- Esquema da célula produzida manualmente no laboratório.	14
Figura 2.8- Microscópio de luz polarizada.	16
Figura 2.9- Montagem experimental para os estudos Eletro-óticos.	16
Figura 3.1- Estudo EO do sistema 30% DTMP4A (1%AIBN)/70%E7 para 30 minutos de polimerização.	19
Figura 3.2- Estudo EO do tempo de polimerização para o DTMP4A.	20
Figura 3.3- Estudo EO do sistema 30% DTMP4A (1%AIBN) /70% E7 para 1 hora de polimerização.	21
Figura 3.4- Estudo EO do sistema 20% DTMP4A / 80% E7.	21
Figura 3.5- Estudo EO dos sistema 50% DTMP4A/ 50% E7 e 40% DTMP4A/ 60% E7.	22
Figura 3.6- Imagem POM com polarizadores cruzados da mistura (30% DTMP4A (1%AIBN) + 70% E7) antes e depois do EO, respetivamente.	22
Figura 3.7- Estudo EO da copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA com 70% E7.....	23
Figura 3.8- Imagens SEM da copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA com 70% E7.....	24
Figura 3.9- Análise de DSC dos monómeros para o DTMP4A e PPGA.....	25
Figura 3.10- Análise de DSC dos polímeros para o DTMP4A e PPGA.....	26
Figura 3.11- Teste para apagar o efeito de memória.	27
Figura 3.12- Síntese do PE4MA.....	28
Figura 3.13- Espectro ¹ H RMN do PE4MA.....	29

Figura 3.14- Espectro de ^{13}C RMN do PE4MA	29
Figura 3.15- Espectro de FTIR do PE4MA	30
Figura 3.16- Esquema da reação do PE4DEG4MA. a1) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMSO}, 60^\circ\text{C}, 24\text{h}$; a2) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMSO}, 130^\circ\text{C}, 3$ dias; a3) $\text{NaH}/\text{DMSO}, 70^\circ\text{C}, 24\text{h}$; a4) $\text{NaH}/\text{DMSO}, 130^\circ\text{C}, 24\text{h}$ b) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH} / \text{Tolueno}$	30
Figura 3.17- Esquema da reação com o 1,5-Dibromopentano.	31
Figura 3.18- Estudo EO do tempo de polimerização para o PE4MA.....	32
Figura 3.19-Imagens POM com polarizadores cruzados do estudo do tempo de polimerização. i) 30+15 Antes EO, ii) 30+15 Depois EO, iii) (30+15)+15 Antes EO, iv) (30+15)+15 Depois EO .	32
Figura 3.20- Estudo EO da variação da percentagem de E7 com PE4MA.	33
Figura 3.21- Estudo EO da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% de E7.	34
Figura 3.22- Imagens POM com polarizadores cruzados da mistura (30% (25% PE4MA + 75% PPGMA) (1%AIBN) + 70% E7) antes e depois do EO, respetivamente.....	35
Figura 3.23- Imagens de SEM da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% E7.	36
Figura 3.24- Análise de DSC de monómeros para o PE4MA e PPGMA.....	37
Figura 3.25- Análise de DSC de polímeros para o PE4MA e PPGMA.	38
Figura 3.26- Estudo EO para verificar a remoção do M	38
Figura 3.27- Estudo EO da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 60% de E7.	39
Figura 3.28- Estudo Eletro-ótico do sistema 25% PE4MA e 75% PPGMA com 60% de E7.	40
Figura 3.29- Estudo do aquecimento por efeito de Joule.	41
Figura 6.1- Estudo do sistema 30% (25% DTMP4A + 75% PPGA) / 70% E7.....	51
Figura 6.2- Estudo EO do sistema 30% (50% DTMP4A + 50% PPGA) / 70%E7.	51
Figura 6.3- Estudo do sistema 30% (75%DTMP4A+25%PPGA) + 70%E7.	51
Figura 6.4- Estudo EO do sistema 30% (0% PE4MA +100% PPGMA)/ 70% E7.....	52
Figura 6.5- Estudo EO do sistema 30% (15%PE4MA + 85%PPGMA) / 70% E7.....	52
Figura 6.6- Estudo EO do sistema 30% (50%PE4MA + 50%PPGMA) / 70%E7.....	52
Figura 6.7- Estudo EO do sistema 30% (75% PE4MA + 25% PPGMA)/70% E7.....	53
Figura 6.8- Estudo EO do sistema 40%(0%PE4MA +100% PPGMA) / 60%E7.....	54
Figura 6.9- Estudo EO do sistema 40%(50% PE4MA + 50% PPGMA) / 70% E7.....	54
Figura 6.10- Estudo do sistema 40% (75% PE4MA + 25%PPGMA) / 60%E7.....	54
Figura 6.11- Espectro de DEPT do PE4MA.....	55
Figura 6.12- Espectro de COSY do PE4MA.	55
Figura 6.13- Espectro de HMQC do PE4MA.	56

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Compostos utilizados na síntese de monómeros.	11
Tabela 2.2- Componentes e estrutura do cristal líquido E7.	12
Tabela 3.1- Comparação da T_g observada com a T_g esperada.	25
Tabela 3.2- Estudo da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% de E7.	34
Tabela 3.3- Estudo EO para verificar a remoção do M.	39
Tabela 3.4- Estudo do aquecimento por efeito de Joule.	41
Tabela 6.1- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise do tempo de polimerização para o DTMP4A.	47
Tabela 6.2- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da variação da percentagem de cristal líquido para o DTMP4A.	48
Tabela 6.3- Imagens POM com polarizadores cruzados para a copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA70%E7+30%(DTMP4A+PPGA).	48
Tabela 6.4- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da variação da percentagem de cristal líquido para o PE4MA.	49
Tabela 6.5- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da Copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% 70% E7+30%(PE4MA+PPGMA).	49
Tabela 6.6- Imagens POM com polarizadores cruzados para testes eletro-óticos ao sistema com M= 100%, 30%(25%PE4MA+75%PPGMA)/70%E7.	50
Tabela 6.7- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 60% 60% E7+40%(PE4MA+PPGMA).	50

Abreviaturas

^{13}C RMN:	Ressonância magnética nuclear de carbono
^1H RMN:	Ressonância magnética nuclear de próton
5CB:	4-Ciano-4'-n-pentil-1,1'-bifenilo
5CT:	4-Ciano-4"-npentil- 1,1',1"-trifenilo
7CB:	4-Ciano-4'-nheptil- 1,1'-bifenilo
8OCB:	4-Ciano-4'-n-octiloxi-1,1'-bifenilo
AIBN:	2,2-azobisisobutironitrilo
C:	Contraste do estado de memória
CDCl_3 :	Clorofórmio deuterado
CHCl_3 :	Clorofórmio
CH_2Cl_2 :	Diclorometano
COSY:	Espectroscopia de correlação homonuclear
DEPT:	Incremento sem distorção por transferência de polarização
DMF:	Dimetilformamida
DMSO:	Dimetilsulfóxido
DTMP4A:	Di (trimetilolpropano)tetra-acrilato
DSC:	Calorimetria diferencial de varrimento
E7:	Cristal líquido nemático
E_{90} :	Campo elétrico necessário para atingir 90% da $T_{\text{máx}}$
EO:	Eletro-ótico
FTIR:	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HMQC:	Espectroscopia de correlação heteronuclear
ITO:	Óxido de índio e estanho
K_2CO_3 :	Carbonato de potássio
n:	Vetor diretor
n_e :	Índice de refração extraordinário
n_o :	Índice de refração ordinário
n_p :	Índice de refração do polímero
PDLC:	Cristais líquidos dispersos numa matriz polimérica
PIPS:	Separação de fases induzida por polimerização
POM:	Microscopia de luz polarizada
ppm:	Partes por milhão
PE4MA:	Pentaeritritol tetrametacrilato
PPGA:	Poli (propilenoglicol) acrilato
PPGMA:	Poli (propilenoglicol) metacrilato
RMN:	Ressonância magnética nuclear
s:	Singuleto
T_0 :	Transmitância inicial
T_c :	Temperatura de clarificação

T_f : Temperatura de fusão

T_g : Temperatura de transição vítrea

$T_{m\acute{a}x}$: Transmitância máxima

T_{NI} : Temperatura de transição nemático-isotrópica

T_{off} : Transmitância final

TLC: Cromatografia de camada fina

SEM: Microscopia eletrônica de varrimento

NaH: Hidreto de sódio

NEt_3 : Trietilamina

δ : Desvio químico

ν : número de onda

Efeito de Memória na Gravação de Informação em PDLCs

1. Introdução

1.1. Cristais Líquidos

Na natureza são encontradas substâncias em três estados físicos diferentes consoante a temperatura a que estão sujeitas, substâncias no estado sólido, líquido ou gasoso. Contudo existem substâncias que fundem a uma dada temperatura de fusão (T_f) para um estado líquido intermédio designado de cristal líquido e que, com o aumento da temperatura, transitam para um estado líquido isotrópico a uma dada temperatura de clarificação (T_c)^[1].

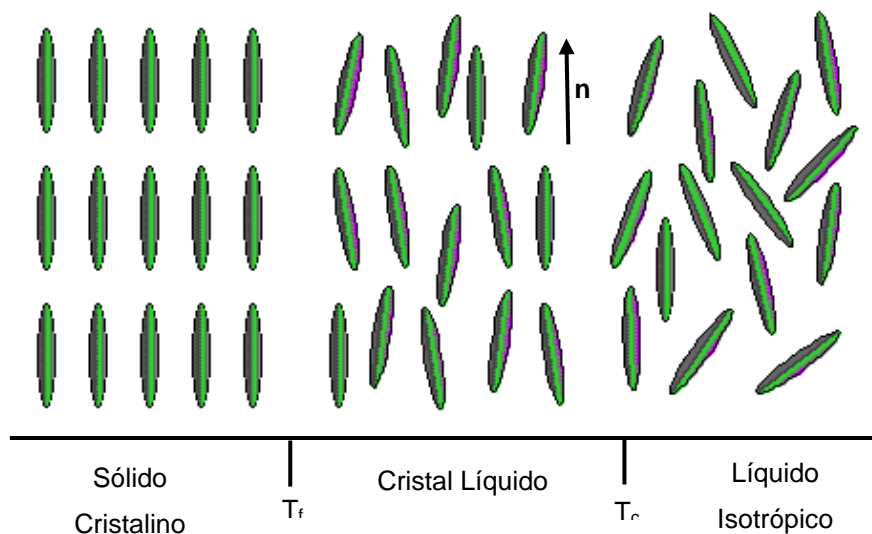


Figura 1.1- Esquema representativo dos estados da matéria de acordo com a temperatura. (Adaptado de [2])

A figura 1.1 ilustra a diferença entre as três fases que relaciona a orientação e a posição das moléculas.

Antes de atingir o ponto de fusão, as moléculas têm uma ordem orientacional e posicional entre elas. Entre a temperatura de fusão e a de clarificação, as moléculas de cristal líquido deixam de ter ordem posicional mas mantêm a ordem orientacional, esta zona intermédia é designada por mesofase. Após a temperatura de clarificação, não há ordem posicional nem orientacional^[3].

1.1.1. Tipos de cristal líquido

Os cristais líquidos podem ser obtidos por efeito de temperatura, os termotrópicos ou por solução, os liotrópicos^[1].

Existem vários tipos de cristais líquidos termotrópicos consoante a sua forma molecular. Nos termotrópicos as mesofases podem ser calamíticas, discóticas, piramídicas e tetraédricas. Neste trabalho, o cristal líquido usado é do tipo calamítico. Dentro dos calamíticos, as mesofases podem agrupar-se de três formas diferentes, podem ser nemáticas, esmécticas ou colunares. Estas mesofases podem ser distinguidas através do aspeto que apresentam quando observadas por microscopia de luz polarizada entre polarizadores cruzados^{[3], [4]}.

Nos cristais líquidos nemáticos as moléculas orientam-se paralelamente umas às outras e essa orientação é normalmente especificada por um vetor unitário n (diretor) como se observa na

figura 1.1 ^[1]. À transição da fase nemática para a fase isotrópica dá-se o nome de temperatura de transição nemático-isotrópica (T_{NI}).

Na fase nemática é importante realçar o grau de orientação das moléculas que pode ser definido por o parâmetro S , dado pela seguinte expressão:

$$S = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$$

onde θ representa o ângulo formado pelo eixo molecular de uma molécula e o vetor diretor do nemático.

O valor de S anula-se na fase isotrópica, e na fase cristalina é igual 1. Na fase nemática o valor está compreendido entre 0 e 1, consoante a temperatura do material ^[5].

O cristal líquido utilizado neste estudo é do tipo nemático e está descrito no capítulo 2.

1.1.2. Propriedades do cristal líquido

Os cristais líquidos caracterizam-se pelo facto de determinadas propriedades físicas dependerem da direção ao longo da qual são medidas, essa propriedade denomina-se anisotropia.

O cristal líquido em estudo tem dois tipos de anisotropia, anisotropia ótica e dielétrica ^[6].

☞ Anisotropia ótica (Birrefringência)

Os cristais líquidos têm dois índices de refração, índice de refração ordinário (n_o) e o índice de refração extraordinário (n_e) ^[3], ^[6].

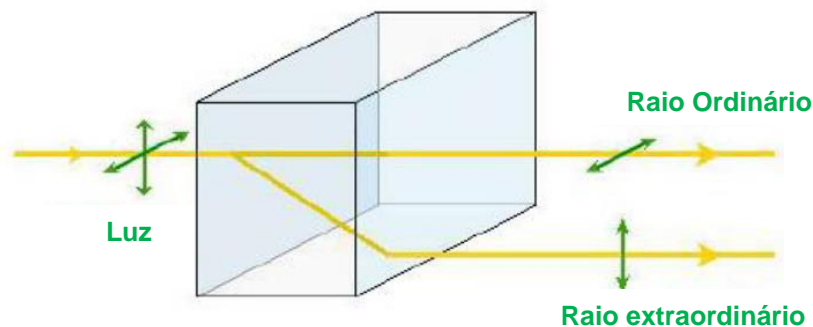


Figura 1.2- Anisotropia ótica. (Adaptado de [7])

No caso do n_o , o vetor elétrico vibra perpendicular ao eixo ótico (onda normal) e no caso do índice n_e é medido para a onda de luz, onde o vetor elétrico vibra ao longo do eixo ótico (onda extraordinária) como ilustra a figura 1.2 ^[6], ^[7].

A birrefringência é dada pela expressão:

$$\Delta n = n_e - n_o$$

☞ Anisotropia dielétrica

Anisotropia dielétrica define a orientação das moléculas do cristal líquido na presença de um campo elétrico.

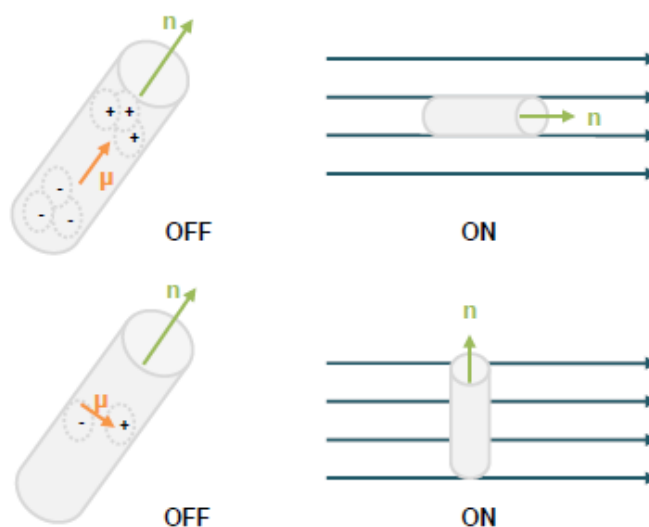


Figura 1.3- Anisotropia dielétrica. (Adaptado de [8])

A figura 1.3 ilustra que as moléculas podem orientar-se paralela ou perpendicularmente ao campo elétrico, consoante o momento dipolar existente. Quando as moléculas têm momento dipolar paralelo ao vetor diretor, as moléculas orientam-se paralelamente ao campo elétrico. Quando o momento dipolar é perpendicular ao vetor diretor, as moléculas orientam-se perpendicularmente ao campo elétrico [3], [6].

1.2. Cristal líquido disperso numa matriz polimérica (PDLC)

Um PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*) é composto por micro gotículas de cristais líquidos dispersas numa matriz polimérica [9].

A preparação dos PDLCs pode ser feita através de separação de fases, dentro deste método existem três possibilidades: TIPS (separação de fases induzida termicamente), SIPS (separação de fases induzida pelo solvente) e PIPS (separação de fases induzida por polimerização) [10].

Neste trabalho, os PDLCs foram produzidos pelo método PIPS. Neste método, o cristal líquido é misturado com o monómero/oligómero que atua como solvente do cristal líquido, formando uma solução homogênea. À medida que a polimerização avança, o cristal líquido agrupa-se em domínios que crescem até o polímero se tornar sólido o suficiente para que as moléculas de cristal líquido fiquem retidas na rede polimérica [8] [10], [11].

Quando o campo elétrico não está aplicado, a orientação do vetor diretor das moléculas de cristal líquido varia de micro domínio para micro domínio. Neste caso, os índices de refração do cristal são diferentes do índice de refração do polímero (n_p), o que leva a uma forte dispersão da luz tornando assim o PDLC opaco. Quando é aplicado um campo elétrico as moléculas de cristal líquido presente em cada micro domínio orientam-se segundo o campo. Se o índice de refração ordinário (n_o) coincidir com o índice de refração do polímero (n_p), o PDLC torna-se transparente [12]. A figura 1.4 ilustra o funcionamento de um PDLC.

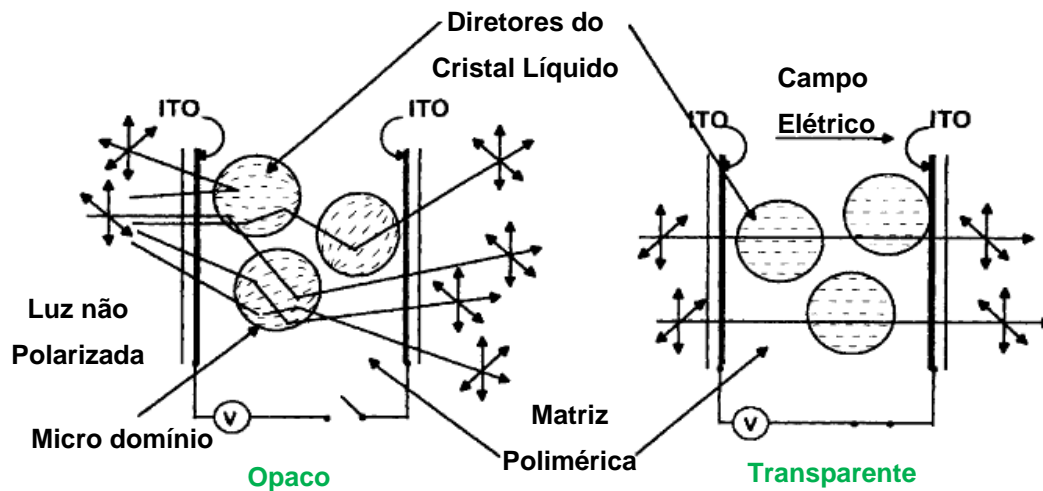


Figura 1.4- Esquema do funcionamento do PDLC. (Adaptado de [12])

1.2.1. Efeito histerese/ Efeito de memória permanente (M)

Como já foi referido anteriormente, no funcionamento de um PDLC este pode alternar entre um estado opaco e transparente consoante a aplicação de um campo elétrico.

Para a caracterização destes sistemas é necessário calcular o valor da transmitância obtida com a variação do campo elétrico. A transmitância é definida pelo quociente entre a intensidade do feixe luminoso depois de atravessar a amostra e a sua intensidade inicial.

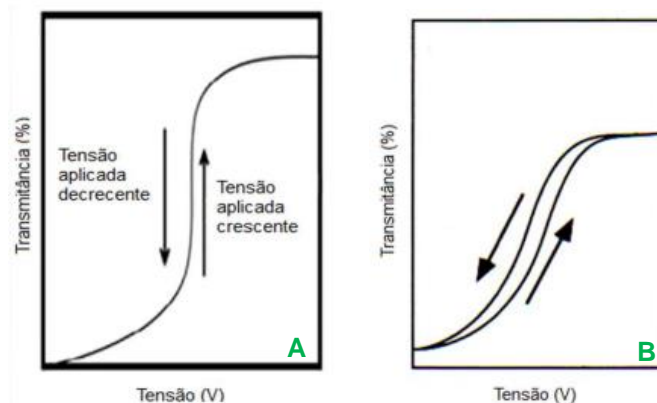


Figura 1.5- Propriedades Eletro-ópticas de um PDLC. A- Sem efeito histerese, B- Com efeito histerese (Adaptado de [8])

Quando a transmitância lida com valores crescentes de tensão aplicada é igual à transmitância lida com valores decrescentes, verifica-se que não existe efeito histerese (figura 1.5 A). Se as curvas não forem coincidentes a esta diferença dá-se o nome de efeito histerese (figura 1.5 B). Esta diferença entre as curvas está relacionada com o grau de orientação que as moléculas adquirem quando sujeitas à primeira tensão aplicada. Nestes dois casos, sem e com efeito histerese, o PDLC volta ao estado inicial opaco após a remoção do campo elétrico^[13].

Em contrapartida, existem alguns dispositivos que mantêm o estado transparente após a remoção do campo elétrico, ou seja, as moléculas de cristal líquido alinham-se segundo o campo

e quando ele é retirado as moléculas mantêm o alinhamento. Estes PDLCs passam a ser designados como PDLCs com efeito de memória permanente (M).

Neste caso, as duas curvas não são coincidentes (figura 1.6) e o PDLC não volta ao estado opaco ficando assim com uma transmitância final elevada ^[14].

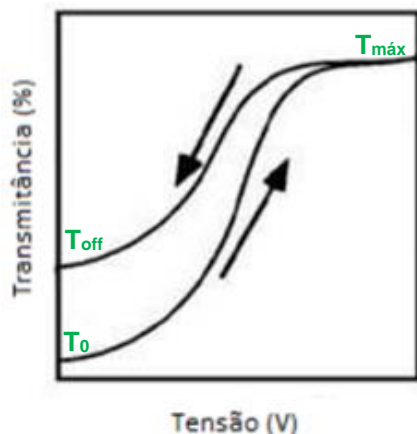


Figura 1.6- Efeito de memória permanente num PDLC. (Adaptado de [8])

A quantificação do efeito de memória permanente é feita desde a aplicação do campo elétrico até à remoção do mesmo. Assim, a percentagem de efeito de memória permanente pode ser dado pela seguinte expressão ^[15]:

$$M = \frac{T_{off} - T_0}{T_{máx} - T_0} \times 100$$

onde,

T_0 - Transmitância inicial

$T_{máx}$ - Transmitância Máxima

T_{off} - Transmitância final

Também pode ser medido o valor do campo elétrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima, E_{90} e a percentagem do contraste do estado de memória que é dado pela expressão:

$$C = T_{off} - T_0$$

Para remover o efeito de memória permanente do PDLC, basta aquecer o dispositivo acima da temperatura de transição de clarificação.

1.2.2. Morfologia de um PDLC

Na preparação de PDLCs através do método PIPS, a matriz polimérica pode adquirir dois tipos de morfologia: morfologia *Swiss Cheese* e morfologia *Polymer Ball*.

☞ Morfologia do tipo *Swiss Cheese*

Na morfologia *Swiss Cheese*, o cristal líquido forma pequenos domínios mais ou menos esféricos que estão incorporados na matriz polimérica ^[16]. A figura 1.7 ilustra este tipo de morfologia.

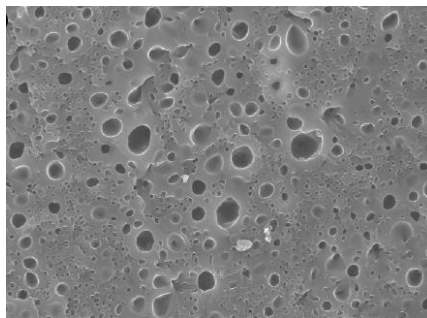


Figura 1.7- Morfologia do tipo Swiss Cheese. [16]

O cristal líquido pode adotar diferentes configurações no interior de cada micro domínio, que dependem da forma e do tamanho de cada domínio e da interação entre a matriz polimérica. As configurações mais comuns são a radial, axial e a bipolar, apresentadas na Figura 1.8.

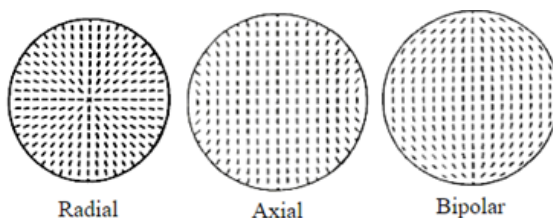


Figura 1.8- Configurações possíveis de cristal líquido no interior do micro domínio. [11]

Quando as moléculas de cristal líquido estão ancoradas de forma perpendicular à periferia do polímero, é possível observar dois tipos de configuração: configuração radial e configuração axial. Existe configuração axial quando a ancoragem é fraca. Quando as moléculas estão orientadas paralelamente à periferia do polímero observa-se uma configuração bipolar [11]. Estas configurações minimizam a energia elástica do cristal líquido na matriz polimérica.

☞ Morfologia do tipo *Polymer Ball*

Na morfologia *Polymer Ball*, a matriz polimérica é formada por agregados de polímero em forma de esferas. Nesta morfologia o cristal líquido ocupa os espaços vazios entre a estrutura, como ilustra a figura 1.9 [16].

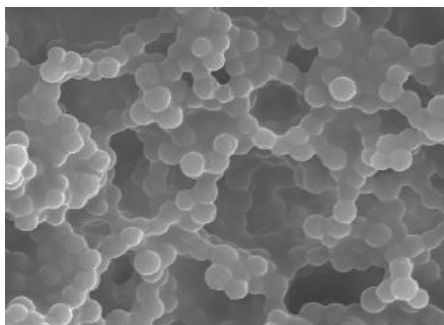


Figura 1.9- Morfologia do tipo Polymer ball. [16]

O tamanho do micro domínio é influenciado pela temperatura de polimerização e pela quantidade de monômero/oligômero e cristal líquido utilizado na mistura.

Na morfologia *Swisse Cheese* não é encontrado efeito de memória, mas na *Polymer ball* é, ou seja, nesta morfologia após a remoção do campo elétrico o alinhamento das moléculas de cristal líquido é mantido ^[17].

Na morfologia do tipo *Polymer ball*, os domínios de cristal líquido não estão isolados na matriz polimérica como acontece na *Swisse Cheese*, ou seja, as moléculas de cristal líquido têm um alinhamento cooperativo, de modo que alinham em conjunto ao longo da mesma direção. Assim o alinhamento das moléculas pode ser feito sem aumentar a energia elástica ^[16], ^[17].

O efeito de memória depende fortemente da força de ancoragem entre as moléculas de cristal líquido e a rede polimérica. Quanto maior for a razão entre a superfície e o volume maior é o efeito de memória ^[16].

1.2.3. Efeito Ancoragem

O efeito de ancoragem é a interação entre a matriz polimérica e as moléculas de cristal líquido que podem afetar a orientação das mesmas ^[18].

Antes da aplicação do campo elétrico as moléculas de cristal líquido sentem a atração da rede polimérica e situam-se na periferia do domínio de cristal líquido. Quando o campo é aplicado as moléculas alinham segundo esse campo e deixam de sentir a força de ancoragem à rede polimérica. No entanto, em alguns casos, após a remoção desse campo as moléculas de cristal líquido sentem novamente a atração da rede polimérica e voltam à posição inicial, logo, o efeito de memória é afetado uma vez que as moléculas se voltam a desorientar ^[13], ^[18]. Ou seja, quando maior é a força de ancoragem das moléculas de cristal líquido ao polímero, menor é o efeito de memória permanente ^[13].

Na figura 1.10 encontra-se esquematizado um possível alinhamento das moléculas de cristal líquido na matriz polimérica com e sem a aplicação de um campo elétrico.

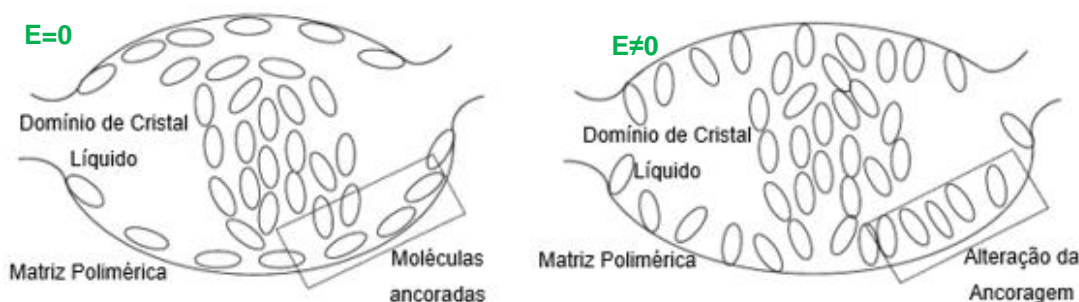


Figura 1.10- Efeito Ancoragem. (Adaptado de [18])

1.2.4. Aplicações

Um PDLC têm uma grande variedade de aplicações devido à sua capacidade de alternar de um estado opaco para transparente ao ser aplicado um campo elétrico.

A aplicação mais comum de PDLCs são as janelas de transparência regulável. Assim como no funcionamento de um PDLC, inicialmente, a janela é opaca (OFF), mas após a aplicação de um campo elétrico o seu estado muda para transparente (ON) como ilustra a figura 1.11.



Figura 1.11- Janelas de Transparência Regulável. [19]

PDLCs com efeito de memória permanente têm a capacidade de alternar entre um estado opaco e um estado transparente. Estes dispositivos têm dois estados termodinamicamente estáveis que são totalmente reversíveis, logo é possível prever a aplicação destes dispositivos em sistemas de escrever-ler-apagar.

Assim, se for construído um sistema com 16 PDLCs, cada PDLC tem dois estados possíveis (opaco/transparente), logo, existem 2^{16} (65536) maneiras diferentes de gravar informação nesse sistema, como ilustra a figura 1.12.

No início um PDLC está opaco (0) e pode ser aplicada uma tensão e após a sua remoção o PDLC fica transparente (1). Essa informação escrita, ou seja a transparência ou a falta dela, nos 16 PDLCs, pode ser lida através de um laser. Para passar do estado 1 para o estado 0, ou seja, para apagar a informação, é necessário aquecer o sistema até uma dada temperatura de clarificação e assim converte-se o sistema ao estado inicial.

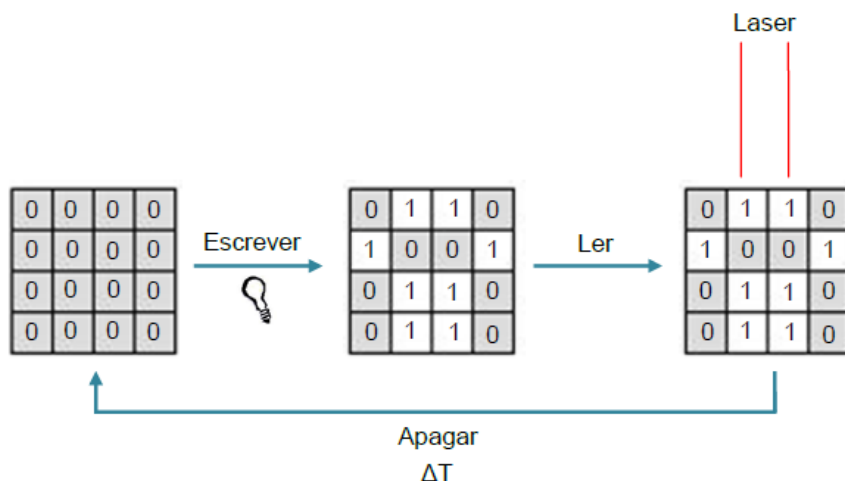


Figura 1.12- Esquema de escrita digital. (Adaptado de [8])


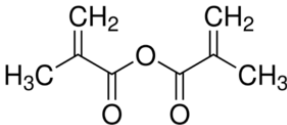
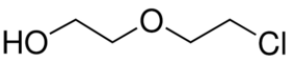
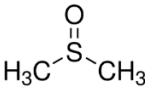
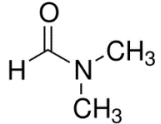
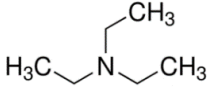
2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

2.1.1. Compostos utilizados para a síntese de monômeros

Para a síntese do Tetrametacrilato de Pentaeritritol (PE4MA) e do Tetra-di-etilenoglicolmetacrilato de Pentaeritritol (PE4DEGMA) foram utilizados, reagentes, solventes e bases que estão descritos na tabela 2.1.

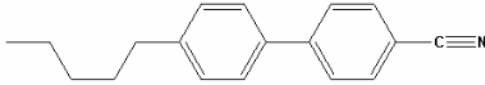
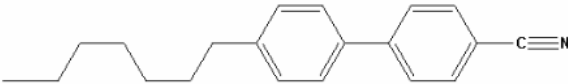
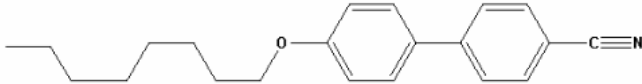
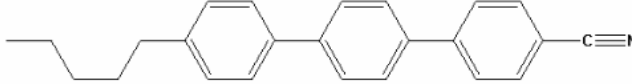
Tabela 2.1- Compostos utilizados na síntese de monômeros. [20]

Nome	Estrutura	MM (g/mol)	Marca
Pentaeritritol		136,15	Sigma-Aldrich
Anidrido Metacrílico		154,16	Sigma-Aldrich
2-(2-cloroetoxi)etanol		124,57	Sigma-Aldrich
Dimetilsufóxido (DMSO)		78,13	Sigma-Aldrich
Dimetilformamida (DMF)		73,09	Sigma-Aldrich
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84,93	Sigma-Aldrich
Clorofórmio	CH ₃ Cl	119,38	Sigma-Aldrich
Trietilamina (NEt ₃)		101,19	Sigma-Aldrich
Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃	138,21	Sigma-Aldrich
Hidreto de Sódio	NaH	24,00	Sigma-Aldrich

2.1.2. Cristal líquido

O cristal líquido usado neste trabalho experimental foi o E7 que é comercializado pela Merck. O E7 é composto por quatro moléculas diferentes que se encontram em diferentes proporções. A estrutura do cristal líquido é apresentada na Tabela 2.2. A temperatura de transição nemático-isotópico (T_{NI}) é 58°C, ou seja, à temperatura ambiente ainda apresenta uma fase nemática. A sua temperatura de transição vítrea (T_g) é -62°C [21].

Tabela 2.2- Componentes e estrutura do cristal líquido E7. [21], [22]

Estrutura Química	Composição (p/p)	T _{NI} (°C)
 <p>5CB: 4-Ciano-4'-<i>n</i>-pentil-1,1'-bifenilo</p>	51%	35,3
 <p>7CB: 4-Ciano-4'-<i>n</i>-heptil- 1,1'-bifenilo</p>	25%	42,8
 <p>8OCB: 4-Ciano-4'-<i>n</i>-octiloxi-1,1'-bifenilo</p>	16%	80
 <p>5CT: 4-Ciano-4''-<i>n</i>-pentil-1,1',1''-trifenilo</p>	8%	240

2.1.3. Monómeros e Oligómeros

Na preparação de PDLCs foram utilizados dois monómeros e dois oligómeros.

☞ Tetra-acrilato de Di (trimetilolpropano) (DTMP4A)

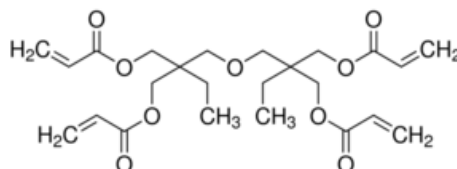


Figura 2.1- Estrutura química do DTMP4A. [20]

Este monómero foi comercializado pela *Sigma-Aldrich* e a sua massa molecular é aproximadamente 466 g/mol.

☞ Tetrametacrilato de Pentaeritritol (PE4MA)

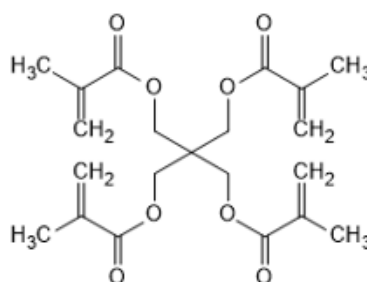


Figura 2.2- Estrutura química do PE4MA.

Este monómero foi sintetizado e a sua massa molecular é aproximadamente 408 g/mol.

☞ Poli(propilenoglicol)acrilato (PPGA)

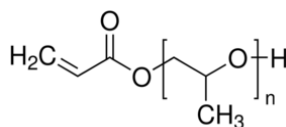


Figura 2.3- Estrutura química do PPGA. [20]

Este oligômero foi comercializado pela *Sigma-Aldrich* e a sua massa molecular é aproximadamente 475 g/mol. O valor de n representa o número de cadeias de propileno glicol e é aproximadamente 7.

☞ Poli(propilenoglicol)metacrilato (PPGMA)

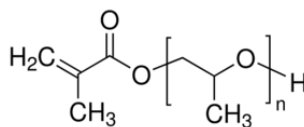


Figura 2.4- Estrutura química do PPGMA. [20]

Este oligômero foi comercializado pela *Sigma-Aldrich* e a sua massa molecular é aproximadamente 375 g/mol. O valor de n representa o número de cadeias de propileno glicol e é aproximadamente 5.

2.1.4. Iniciador de Polimerização

Na preparação de PDLCs é necessário um iniciador de polimerização capaz de formar radicais livres. Neste trabalho foi utilizado o 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) onde os radicais livres se formam aos 64°C. A figura 2.5 mostra a estrutura do iniciador térmico utilizado.

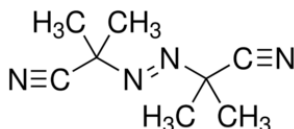


Figura 2.5- Estrutura do AIBN. [20]

Este composto foi comercializado pela *Sigma-Aldrich* e a sua massa molecular é aproximadamente 164 g/mol.

2.1.5. Células Comerciais

As células utilizadas nos filmes de PDLC são constituídas por um vidro coberto por uma camada fina de óxido condutor de índio e de estanho (ITO). Estas células são comercializadas pela *Instec*. A figura 2.6 representa o esquema de uma célula utilizada.

Estas células têm um alinhamento homogêneo antiparalelo, o espaçamento é de 20 μm , e as dimensões gerais são 15,25 x 17 x 1,5 mm. Como representado na figura 2.6 as células têm uma área de ITO de 25 mm².

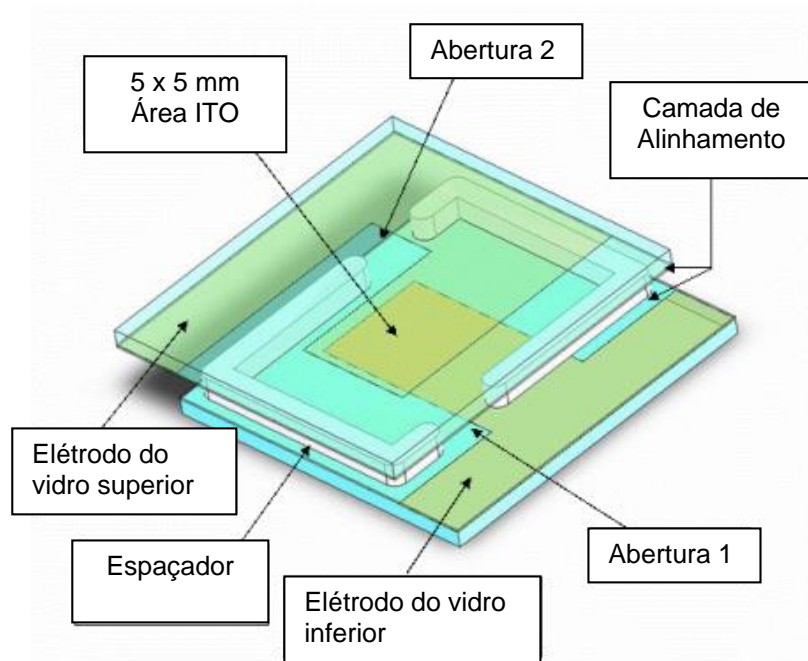


Figura 2.6- Esquema da célula comercial de ITO LC2-20. [23]

2.1.6. Vidros condutores

Para a produção de PDLCs em células com uma maior área de ITO foi necessário utilizar vidros condutores, comercializados pela *Instecc*. O modelo dos vidros é DA256A-PI.

Os vidros condutores têm aproximadamente 5 cm² de área. Estas novas células têm aproximadamente 2 cm² de área condutora e o espaçamento é feito com um poliéster de marca *Mylar* com aproximadamente 23 µm de espessura. O vidro é composto por uma camada de alinhamento de poli-imida paralelo. A figura 2.7 representa o esquema de uma célula manual.

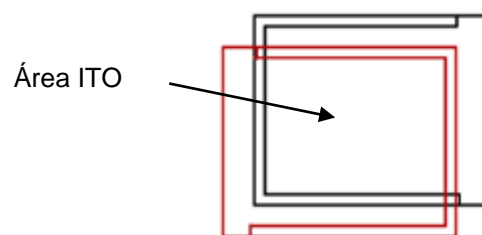


Figura 2.7- Esquema da célula produzida manualmente no laboratório. [24]

2.2. Métodos

2.2.1. Síntese de Monómeros

O desenvolvimento das reações de síntese foi seguido através de cromatografia em camada fina (TLC).

A caracterização do composto obtido foi efetuada através de análise elementar, RMN [^1H , ^{13}C e técnicas bidimensionais relacionadas: Incremento sem distorção por transferência de polarização (DEPT), Espectroscopia de correlação homonuclear (COSY) e Espectroscopia de correlação heteronuclear (HMQC) em clorofórmio deuterado (CDCl_3)], espectroscopia FTIR e a determinação do ponto de fusão.

A análise elementar foi realizada no laboratório de análises *REQUIMTE* e o ponto de fusão foi determinado com um aparelho capilar (Buchi 530). Os espectros ^1H RMN foram registados a 400 MHz no aparelho Bruker AMX-400 em CDCl_3 com os valores de desvio químico (δ) expressos em partes por milhão (ppm) com referência de tetrametilsilano (TMS). O espectro ^{13}C RMN foi obtido a 101 MHz em CDCl_3 . O espectro FTIR foi registado no aparelho *Bruker Tensor 27*, o método de suporte para a amostra consistiu na preparação de discos com brometo de potássio (KBr) e as medições foram efetuadas no intervalo de números de onda de 400-4000 cm^{-1} .

2.2.2. Preparação de Soluções e PDLCs

Os dispositivos de PDLC são preparados a partir de uma mistura homogênea de monómeros/oligómeros, cristal líquido e um iniciador em diferentes proporções.

Os monómeros/oligómeros comerciais são disponibilizados com um inibidor de polimerização. A fim de eliminar este inibidor os compostos são passados através de uma coluna preenchida com uma resina, poliestireno divinilbenzeno.

Neste estudo foram também feitas copolimerizações entre dois monómeros e dois oligómeros, (PE4MA e PPGMA) e (DTMP4A e PPGA). O iniciador adicionado corresponde a 1% em peso do monómero. Todas as soluções foram pesadas numa balança analítica RADWAG. A mistura é homogeneizada num Vortex antes de ser colocada nas células.

Neste trabalho, os PDLCs foram preparados por separação de fases (PIPS), a mistura é introduzida por capilaridade numa célula de ITO (LC2-20) com camada de alinhamento de poliimida antiparalelo e é colocada na estufa a 74°C.

2.2.3. Microscopia de Luz Polarizada (POM)

A microscopia de luz polarizada é uma técnica utilizada no estudo de materiais birrefringentes.

O microscópio de luz polarizada é constituído por dois filtros polarizadores. Existe um polarizador colocado no percurso do feixe de luz antes de atingir o material e um analisador no tubo entre a objetiva e a ocular.

Quando um ou ambos os polarizadores são rotativos permite duas posições de observação. Se os polarizadores se encontrarem cruzados o analisador não transmite a luz proveniente do

polarizador. Se os polarizadores se encontrarem alinhados, o analisador transmite a luz proveniente do polarizador^[25].

Neste trabalho experimental foi utilizado o microscópio *Olympus® BH-2* que está representado na figura 2.8 e as fotografias obtidas por uma câmara *Olympus Camedia C-5060*, incorporada na ocular do microscópio. Foram captadas fotografias antes e depois dos estudos eletro-óticos.



Figura 2.8- Microscópio de luz polarizada.

2.2.4. Estudo Electro-Ótico

Através de estudos eletro-óticos dos PDLCS é possível determinar parâmetros que quantificam a transmitância e a variação desta com a tensão aplicada.

Este estudo baseia-se na dependência da voltagem do coeficiente de transmissão de luz e permite identificar se PDLCS possuem histerese e/ou efeito memória permanente (M). O equipamento utilizado está representado na figura 2.8.



Figura 2.9- Montagem experimental para os estudos Eletro-óticos.

A parte ótica é composta por um espectrofotômetro de vetor de díodos Avantes (AvaLight-DHS e Ava Spec 2048), utilizando-se exclusivamente a luz de 633 nm através de uma lâmpada de halogéneo e cabos de fibra ótica que transportam a luz para o suporte de amostras.

O gerador de sinal (*Wavetek 20 MHz Synthesized Functional Generator Model 90*) cria uma onda sinusoidal de 1 kHz, com a sua amplitude que varia entre 1 mV e 10 V. O sinal é convertido para um sinal de energia elétrica através de um amplificador de áudio (Vtrek TP-430).

O gerador está também ligado a um transformador ligado em sentido inverso, assim, pode-se ampliar a tensão até 40x.

Na montagem existem duas resistências diferentes, a primeira resistência (1Ω) tem como objetivo proteger o amplificador de curtos-circuitos enquanto a segunda ($150k\Omega$) garante a uniformização da tensão. A fonte de alimentação do amplificador é uma Kiotto KPS 1310.

O estudo foi dividido em três ciclos, o que corresponde a 1/3, 2/3 e 3/3 da tensão aplicada máxima (400 V). Cada ciclo é composto por 35 pontos experimentais e cada ponto é feito em 1,2 segundos.

2.2.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

A partir da microscopia eletrônica de varrimento é possível ter acesso a imagens da morfologia da matriz polimérica.

A análise por SEM tem como princípio de funcionamento a incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra, permitindo a obtenção de imagens de alta resolução da superfície dos materiais.

Para que se possa fazer esta análise é necessário preparar as amostras. As amostras foram polimerizadas num disco de teflon na estufa a 74°C . Após a polimerização, a amostra é retirada do disco de teflon e é lavada com acetonitrilo para que o cristal líquido seja removido. Após as amostras estarem lavadas, são colocadas num excicador para que o acetonitrilo seque. Por fim a amostra é colocada num suporte de metal condutor.

Os estudos foram realizados no CENIMAT da Faculdade de Ciência e Tecnologia.

2.2.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O método de Calorimetria Diferencial de Varrimento é utilizado para analisar a forma como a capacidade térmica de um material é alterada pela temperatura.

Neste método, uma amostra é aquecida ou arrefecida a uma velocidade conhecida e as alterações na capacidade calorífica são controladas como alterações no fluxo de calor.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura acima da qual o movimento de translação das moléculas começa. A esta temperatura há uma mudança de um estado vítreo para um estado "plástico" no caso dos polímeros ou para um estado de líquido reaquecido no caso de substâncias de baixo peso molecular^[14].

O resultado de um ensaio de DSC é uma curva de fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo. Quando se observa a diferença entre o fluxo de calor da amostra e de referência, é possível determinar a quantidade de calor absorvida ou libertada durante as transições. Uma fusão requer maior fluxo de calor, portanto, esta transição é uma reação endotérmica, e a temperatura de fusão (T_f) corresponde ao pico endotérmico^[14].

2.2.7. Aquecimento por Efeito de Joule

Para apagar o efeito de memória permanente, é necessário que a célula seja aquecida. Esse aquecimento pode ser feito usando o efeito de Joule.

Quando um condutor é percorrido por uma corrente elétrica, há transformação de energia cinética em energia térmica. Esta transformação acontece devido à interação dos elétrons da corrente elétrica e dos íons do condutor. Isto leva a um aumento na temperatura do material, que é o efeito bem conhecido como efeito Joule ^{[26], [27]}.

A potência necessária para manter a corrente no condutor é dada pela equação ^[26]:

$$P = VI$$

A lei de *Ohm* afirma que, para um condutor à temperatura ambiente, a razão da diferença de potencial V entre dois pontos para a corrente elétrica I é constante. Então, para condutores que seguem a lei de Ohm, $V = RI$. Ao juntar as duas equações obtém-se ^[26]:

$$P = RI^2$$

O aquecimento Joule está relacionada com a intensidade e resistência do material, e portanto a equação anterior pode ser escrita:

$$Q \propto RI^2$$

onde,

Q é o aquecimento por efeito Joule,

I é a intensidade da corrente,

R é a resistência do material

A fonte de alimentação utilizada neste trabalho foi AIM-TTi EX4210R, com uma tensão máxima de 42V e uma corrente máxima de 10A.

Durante este estudo foi também medido o valor da transmitância à medida que o efeito de memória é removido.

3. Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo será descrito a análise e discussão dos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito de memória na gravação de informação em PDLCs.

Serão apresentados todos os resultados dos PDLCs utilizando o DTMP4A e o PE4MA, bem como as copolimerizações entre o DTMP4A e o PPGA e o PE4MA com PPGMA.

Para a análise do desempenho destes PDLCs utilizaram-se várias técnicas que estão descritas no capítulo 2.

3.1. Estudo do sistema contendo o monómero DTMP4A

O primeiro passo no estudo do monómero DTMP4A foi o tempo de polimerização. Este estudo foi feito com uma mistura de 30% de DTMP4A (1%AIBN) e 70% de E7 em peso. Foram preparadas várias células com esse sistema. A reação fez-se a 74°C a diferentes tempos de polimerização.

Após a polimerização, analisou-se cada célula por microscopia de luz polarizada com polarizadores cruzados para observar a disposição do cristal líquido na matriz polimérica.

Para determinar parâmetros que quantificam a transmitância e a variação desta com a tensão aplicada, fizeram-se estudos eletro-óticos dos PDLCs. Este estudo permite identificar se o PDLC possui histerese e/ou efeito memória permanente (M). Também foi possível calcular a percentagem de contraste do estado de memória (C) e o campo elétrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima (E_{90}).

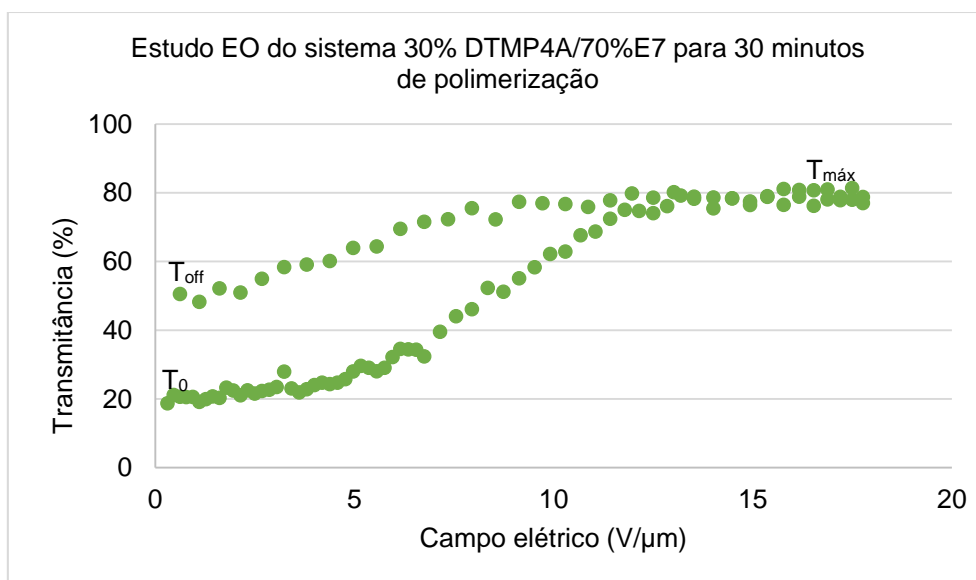


Figura 3.1- Estudo EO do sistema 30% DTMP4A (1%AIBN)/70%E7 para 30 minutos de polimerização.

A figura 3.1 apresenta o estudo eletro-ótico para o sistema 30% DTMP4A/70%E7 com 30 minutos de polimerização. Através deste estudo foi possível calcular:

$$M = \frac{T_{off} - T_0}{T_{máx} - T_0} \times 100 = \frac{51 - 19}{78 - 19} \times 100 = 53\%$$

$$C = T_{off} - T_0 = 51 - 19 = 32\%$$

$$E_{90} = \text{Campo elétrico necessário para atingir 90\% da } T_{máx} = 11 \text{ V}/\mu\text{m}$$

No fim de cada estudo eletro-ótico, a célula volta a ser observada no microscópio de luz polarizada com polarizadores cruzados para comprovar a existência ou não de M. Caso haja efeito de memória permanente, a célula fica transparente, na zona onde se aplicou o campo elétrico, ou seja, as moléculas de cristal líquido estão orientadas segundo o campo que foi aplicado.

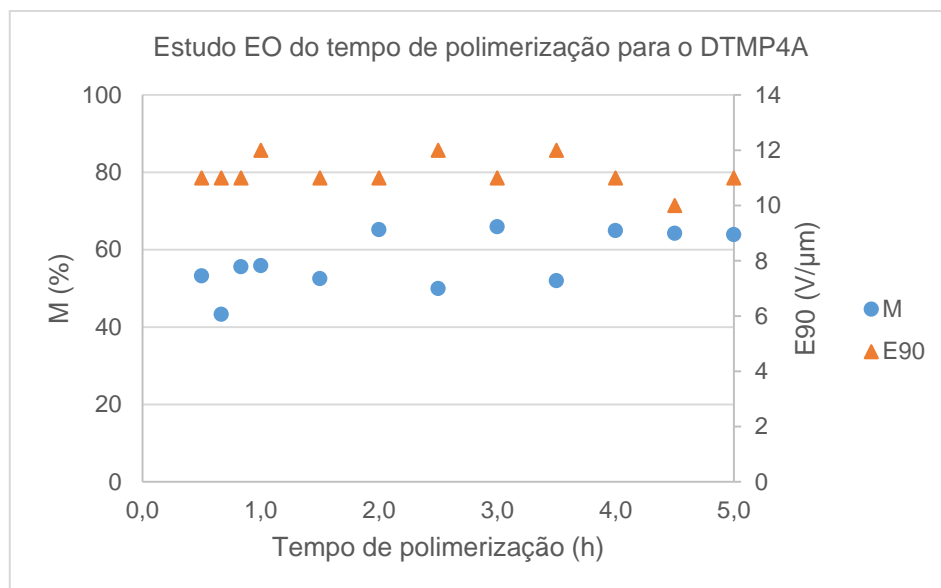


Figura 3.2- Estudo EO do tempo de polimerização para o DTMP4A.

Ao observar a figura 3.2, tanto os valores M como os valores de E_{90} não variam muito com o aumento do tempo, ou seja, o valor de M está entre 50 e 65% e o valor do E_{90} está entre 10 e 12 V/μm.

Após este estudo escolheu-se uma hora de polimerização, uma vez que com este tempo de polimerização o PDLC já apresenta resultados dentro dos intervalos acima mencionados.

Todas as imagens captadas por microscopia de luz polarizada com polarizadores cruzados antes e depois dos estudos eletro-óticos estão no apêndice 1.

3.1.1. Variação da percentagem de cristal líquido

Após a definição do tempo de polimerização variou-se a percentagem de cristal líquido. Para este estudo utilizou-se quatro misturas diferentes onde a percentagem de cristal líquido variou entre 80% e 50%.

Estudo Eletro-ótico

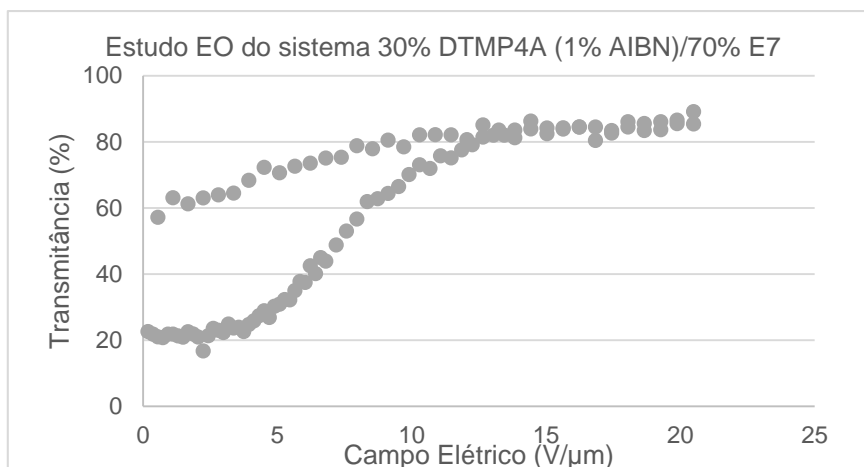


Figura 3.3- Estudo EO do sistema 30% DTMP4A (1%AIBN) /70% E7 para 1 hora de polimerização.

Através da figura 3.3 percebe-se que o sistema com 70% de cristal líquido e 30% de monômero, tem uma percentagem de efeito memória permanente de 56%. Ainda assim, tem um E_{90} elevado, 12 V/μm. O valor de transmissão inicial também é bastante alto, ou seja o dispositivo não começa com um estado totalmente opaco. O valor do contraste do estado de memória é 35%.

No caso do aumento da percentagem de cristal líquido, como se pode observar na figura 3.4, o valor do E_{90} continua a ser alto e os valores de efeito de memória permanente e de contraste do estado de memória diminuem, o M diminui para 31% e o C para 25%.

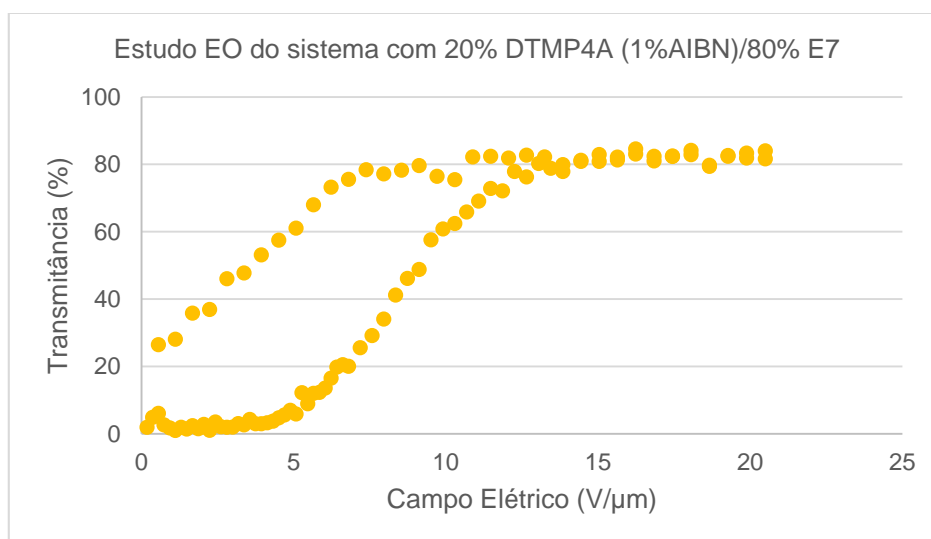


Figura 3.4- Estudo EO do sistema 20% DTMP4A / 80% E7.

Nos dois casos em que a percentagem de cristal líquido é inferior a 70% (figura 3.5), não há variação da transmissão e a T_0 é igual à T_{off} , logo não é possível calcular o efeito de memória permanente.

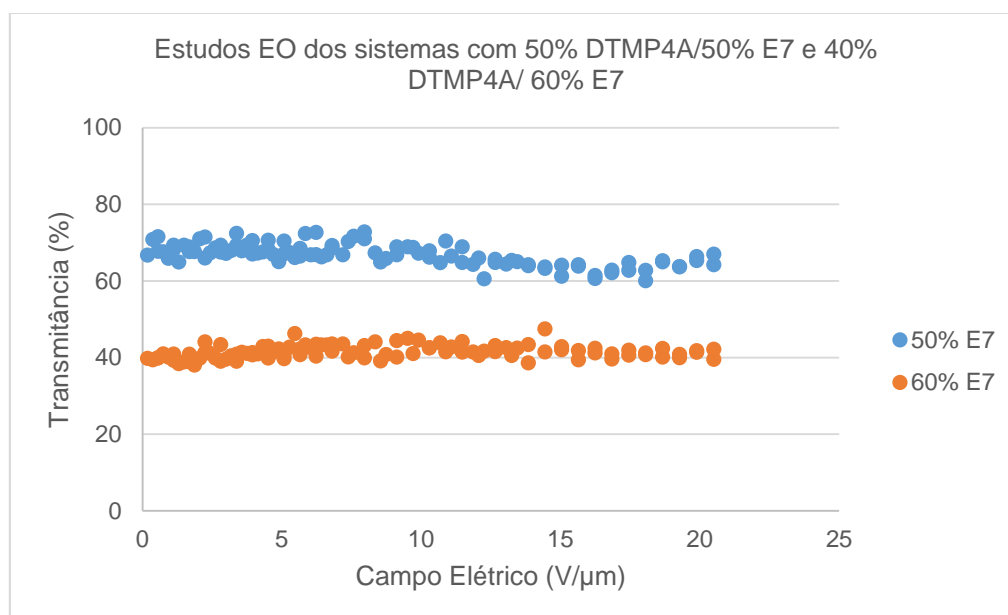


Figura 3.5- Estudo EO dos sistema 50% DTMP4A/ 50% E7 e 40% DTMP4A/ 60% E7.

Com o estudo da variação da percentagem do cristal líquido foi possível perceber que o PDLC com o melhor desempenho é o de 30% DTMP4A com 70% de E7, pois este é o que tem melhor M, E_{90} e C.

☞ Microscopia de luz polarizada

Todas as amostras foram observadas no microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados antes e depois dos estudos eletro-óticos. Todas as imagens correspondentes ao estudo da variação da percentagem de cristal líquido estão no apêndice 1.

A figura 3.6 apresenta o exemplo para o caso em que o PDLC tem melhor desempenho na variação de percentagem de cristal líquido.

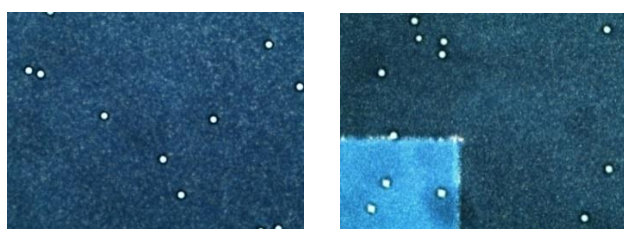


Figura 3.6- Imagem POM com polarizadores cruzados da mistura (30% DTMP4A (1%AIBN) + 70% E7) antes e depois do EO, respetivamente.

3.1.2. Copolimerização do DTMP4A com o PPGA

Com o objetivo de melhorar o desempenho do sistema anterior (30% DTMP4A (1%AIBN) + 70% E7), fez-se o estudo da copolimerização entre o monómero DTMP4A e o oligómero PPGA.

O primeiro dispositivo foi testado com uma hora de polimerização, mas após a análise do estudo eletro-ótico verificou-se que o tempo deveria ser diminuído uma vez que o PDLC apresentou um

baixo valor de transmitância máxima ($T_{\text{máx}}$) o que levou a perceber que houve excesso de polimerização havendo assim um aumento de reticulação, ou seja, existem zonas deficientes em cristal líquido. Assim, todos os estudos foram feitos com 30 minutos de polimerização.

☞ Estudo eletro-ótico

Neste estudo realizaram-se misturas com diferentes percentagens de monómero e oligómero, 75%/25%, 50%/50% e 25%/75, mantendo sempre 70% de cristal líquido.

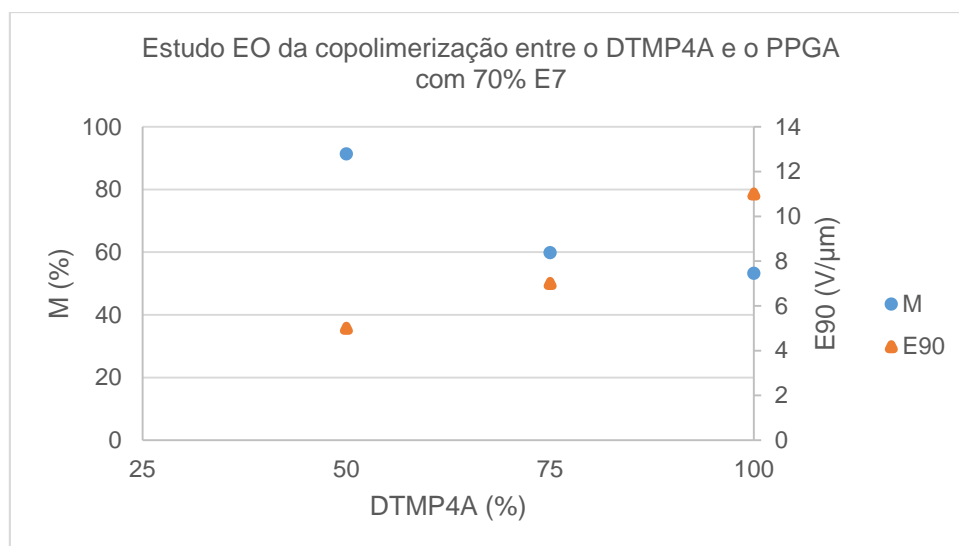


Figura 3.7- Estudo EO da copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA com 70% E7.

Ao observar a figura 3.7, conclui-se que à medida que a percentagem de DTMP4A aumenta e consequentemente a percentagem de PPGA diminui, os valores de M diminuem e os valores de E_{90} aumentam. Assim sendo, o melhor sistema é o que contém a proporção igual entre o monómero e o oligómero, (30% (50%DTMP4A + 50%PPGA) (1%AIBN) + 70% E7). Este sistema tem um M alto (91%), o valor de E_{90} é baixo (5 V/μm) e o C é elevado (72%).

Para o sistema que contém 25% DTMP4A e 75% de PPGA, não foi possível calcular o valor de efeito memória permanente uma vez não há variação da transmitância e o valor do T_0 é igual ao T_{off} . Os estudos de EO encontram-se no apêndice 3.

☞ Microscopia de luz polarizada

Todas as amostras foram observadas no microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados. As imagens captadas antes e depois dos eletro-óticos efetuados nos estudos anteriores estão no apêndice 1.

Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento tem como objetivo observar a morfologia da rede polimérica dos dispositivos estudados. As amostras são polimerizadas a 74°C e posteriormente são lavadas com acetonitrilo com a finalidade de remover o cristal líquido.

Para fazer um estudo comparativo das morfologias destes sistemas, as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varrimento.

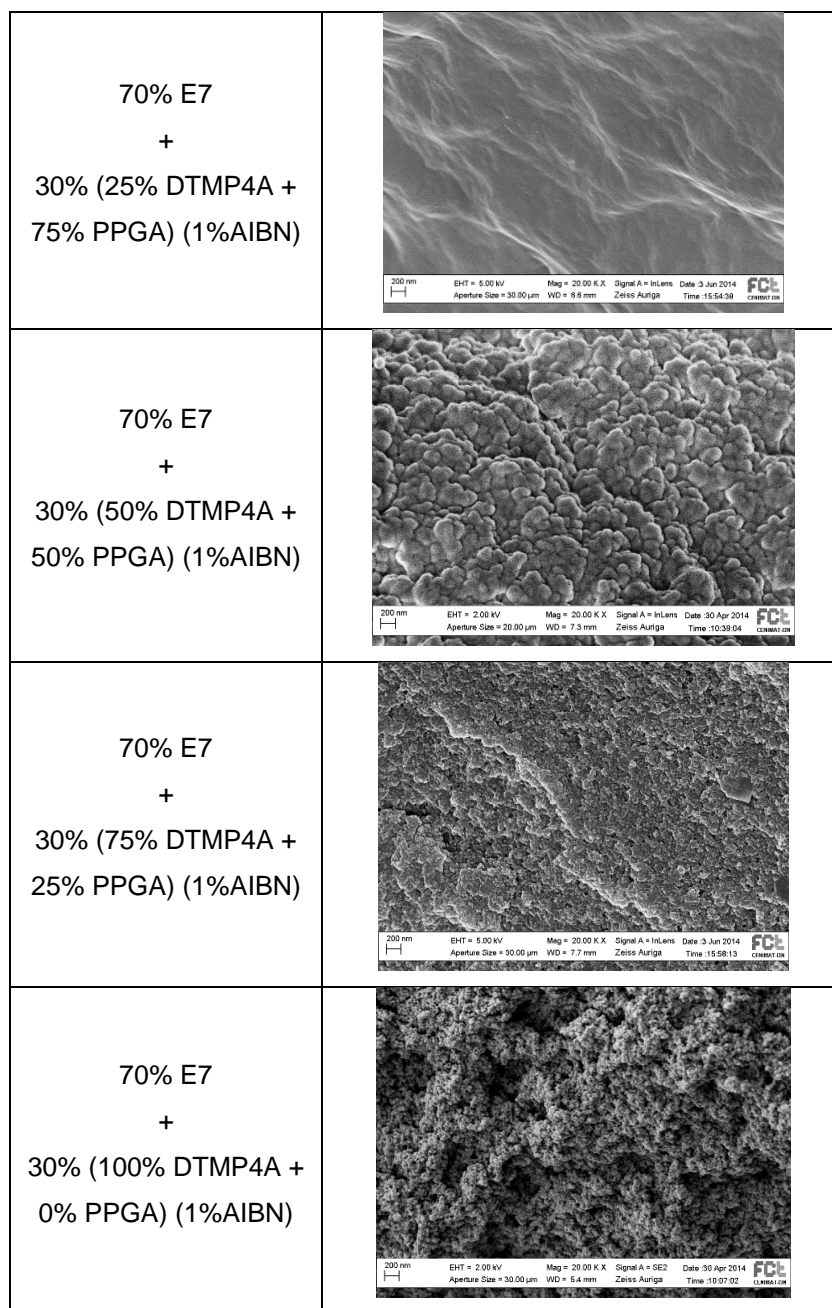


Figura 3.8- Imagens SEM da copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA com 70% E7.

Através da figura 3.8 observa-se que à medida que a percentagem de DTMP4A aumenta o tamanho do *Polymer Ball* vai diminuindo e a estrutura fica com melhor definição. Quando existe 25% de DTMP4A a estrutura fica sem detalhe, mas com 50% de DTMP4A o tamanho é

aproximadamente 200 nm, e quando existe 100% DTMP4A o tamanho diminui para aproximadamente 10 nm.

☞ Calorimetria diferencial de varrimento

Para se fazer um estudo comparativo entre as temperaturas de transição vítrea das misturas, foram preparadas amostras compostas pelo monómero e pelo oligômero com proporções diferentes.

Através da figura 3.9 observou-se as T_g das misturas entre os monómeros. Como limites temos a mistura composta por 100% DTMP4A e 0% de PPGA ($T_g = -52,84^\circ\text{C}$) e a mistura com 0% DTMP4A e 100% PPGA ($T_g = -64,91^\circ\text{C}$). Todas as outras T_g estão entre estes valores e observa-se que à medida que a concentração de DTMP4A diminui a T_g também diminui e aproxima-se na T_g do PPGA.

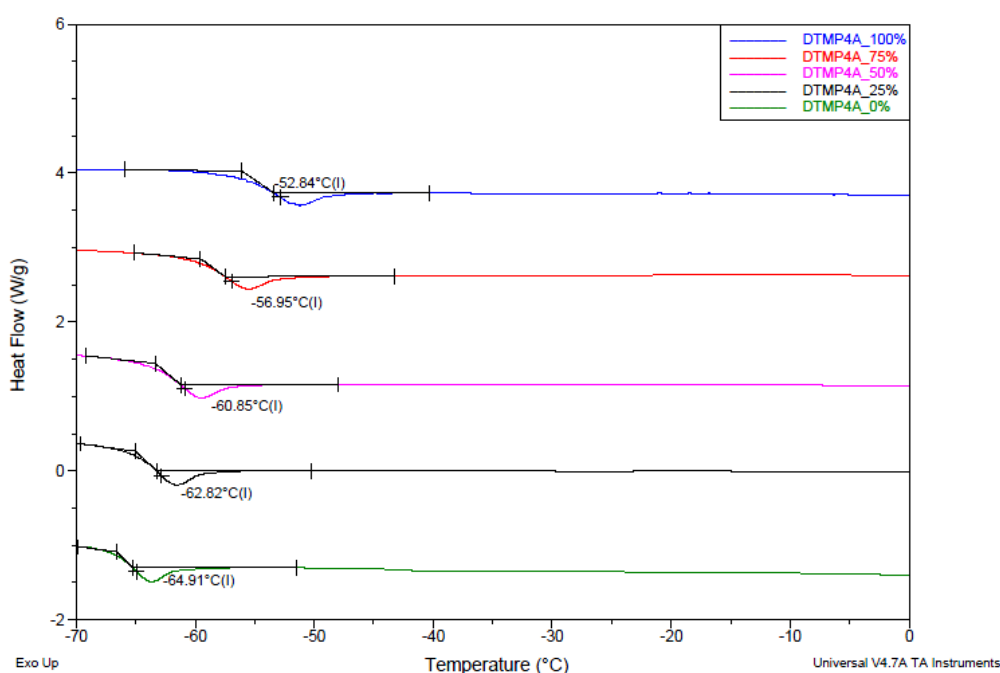


Figura 3.9- Análise de DSC dos monómeros para o DTMP4A e PPGA.

A equação de Fox relaciona a fração molecular com a temperatura de transição vítrea:

$$\frac{1}{T_{g,3}} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

Tabela 3.1- Comparação da T_g observada com a T_g esperada

	T_g Observada ($^\circ\text{C}$)	T_g calculada pela Eq. Fox ($^\circ\text{C}$)
0% DTMP4A	-64,91	-64,91
25% DTMP4A	-62,82	-62,02
50% DTMP4A	-60,85	-59,05
75% DTMP4A	-56,95	-55,99
100% DTMP4A	-52,84	-52,84

Ao observar a tabela 3.1 verifica-se que as T_g observadas estão de acordo com a Equação de Fox.

A figura 3.10 ilustra as T_g das misturas detetadas por DSC após 30 minutos de polimerização. Depois dos 30 minutos de polimerização a amostra é aquecida até aos 220°C. Neste caso não é possível analisar a T_g do polímero DTMP4A, Uma vez que a esta técnica não tem sensibilidade suficiente para detetar T_g de polímeros muito reticulados. Uma alternativa para medir a T_g é a caracterização por análise mecânica dinâmica (DMA) que mede as propriedades mecânicas das amostras em função da temperatura [24], [28], [29]. Assim, só foi possível calcular as T_g das amostras com menos percentagem de DTMP4A. A T_g do PPGA polimerizado é -55,99°C e a T_g das misturas que é possível observar aumentam ligeiramente à medida que a percentagem de PPGA aumenta.

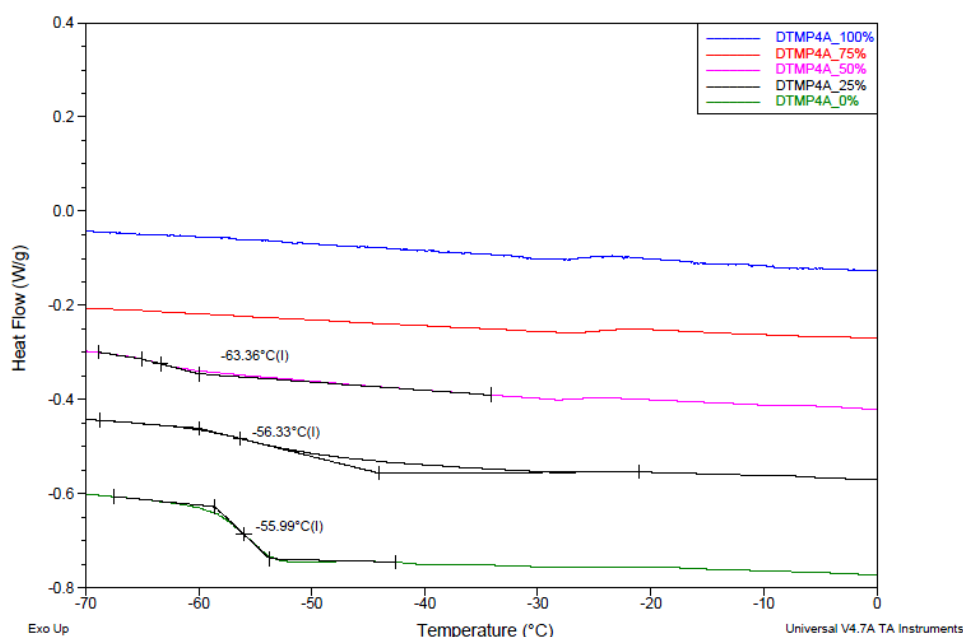


Figura 3.10- Análise de DSC dos polímeros para o DTMP4A e PPGA.

☞ O efeito de memória permanente pode ser removido?

O melhor sistema deste estudo é o (30% (50%DTMP4A + 50%PPGA) (1%AIBN) + 70% E7), mas este sistema tem um aspecto negativo, o efeito de memória permanente não é removido. Essa conclusão pode ser analisada pela figura 3.11.


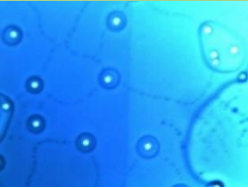
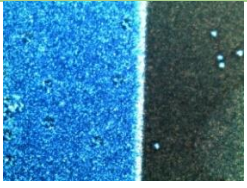
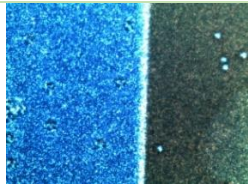
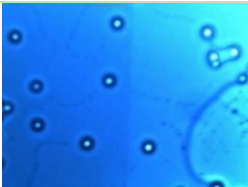
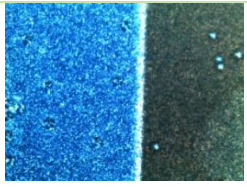
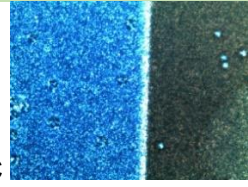
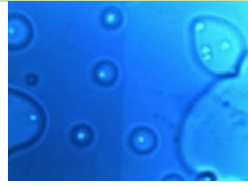
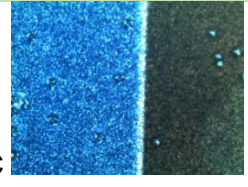
Temperatura Inicial	Temperatura de Estudo	Temperatura Final
42,5°C 	100°C 	39,7°C 
42,3°C 	120°C 	40,1°C 
40,2°C 	140°C 	38,9°C 

Figura 3.11- Teste para apagar o efeito de memória.

O PDLC composto pela mistura com (30% (50%DTMP4A + 50%PPGA) (1%AIBN) + 70% E7), foi colocado na placa de aquecimento e foi aquecido com uma velocidade de 10°C/min até à temperatura desejada e arrefecido a 20°C/min até 40°C.

Neste estudo, o dispositivo foi aquecido até 100, 120 e 140°C e o efeito de memória permanente nunca é removido, ou seja, as moléculas de cristal líquido permanecem orientadas segundo o campo que foi aplicado.

3.2. Síntese de Monómeros

3.2.1. Objetivo

Uma vez que, com PDLCs preparados com o tetraacrilato de pentaeritritol (PE4A) como precursor da matriz polimérica (40% (50% PE4A + 50% PPGA) + 60% E7) o M obtido corresponde a 100% admitiu-se que se trata de um monómero potenciador do M ^[24]. Por conseguinte o interesse em estudar o tetrametacrilato de pentaeritritol (PE4MA) na preparação de PDLCs. Contudo, este monómero não está disponível comercialmente e por isso foi necessário proceder à sua síntese.

De modo a avaliar a influência da introdução de uma cadeia linear na estrutura do monómero anterior optou-se por sintetizar o Tetra-di-etilenoglicolmetacrilato de Pentaeritritol (PE4DEGMA).

3.2.2. Processo experimental do PE4MA

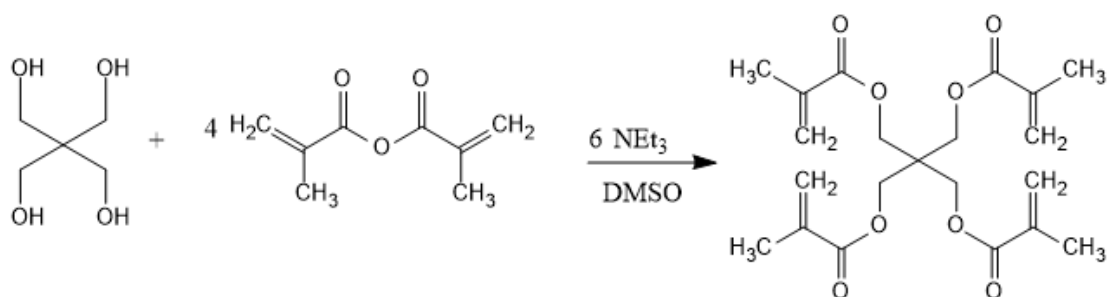


Figura 3.12- Síntese do PE4MA

Num balão de 100 mL dissolveram-se 3g de pentaeritritol (22 mmol) em 18 mL de DMSO. À solução anterior, sob agitação, adicionou-se lentamente, como base, trietilamina (18,40 mL; 132 mmol). Em seguida, adicionou-se anidrido metacrílico (13,11 mL; 88 mmol) gota a gota. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante a uma temperatura de 60°C durante uma hora. Após esse tempo, a reação foi colocada à temperatura ambiente durante um dia. Por TLC foi detetado a presença do produto.

Procedeu-se ao tratamento da reação, tendo-se adicionado ao balão aproximadamente 20 mL de diclorometano (CH₂Cl₂). Esta solução foi posteriormente lavada três vezes com ácido clorídrico (HCl) para remover a trietilamina. À fase orgânica foi lavada com água, para remover o HCl remanescente. Por fim, de forma a retirar o excesso de água, acrescentou-se sulfato de sódio anidro, removido posteriormente por filtração.

Após a evaporação do solvente sob pressão reduzida, o resíduo foi submetido a cromatografia em coluna (sílica, CH₃CL₃) a fim de separar o tetrametacrilato de pentaeritritol sob a forma de um sólido branco. (4,12 g; 10 mmol; 45%).

3.2.2.1. Caracterização do PE4MA

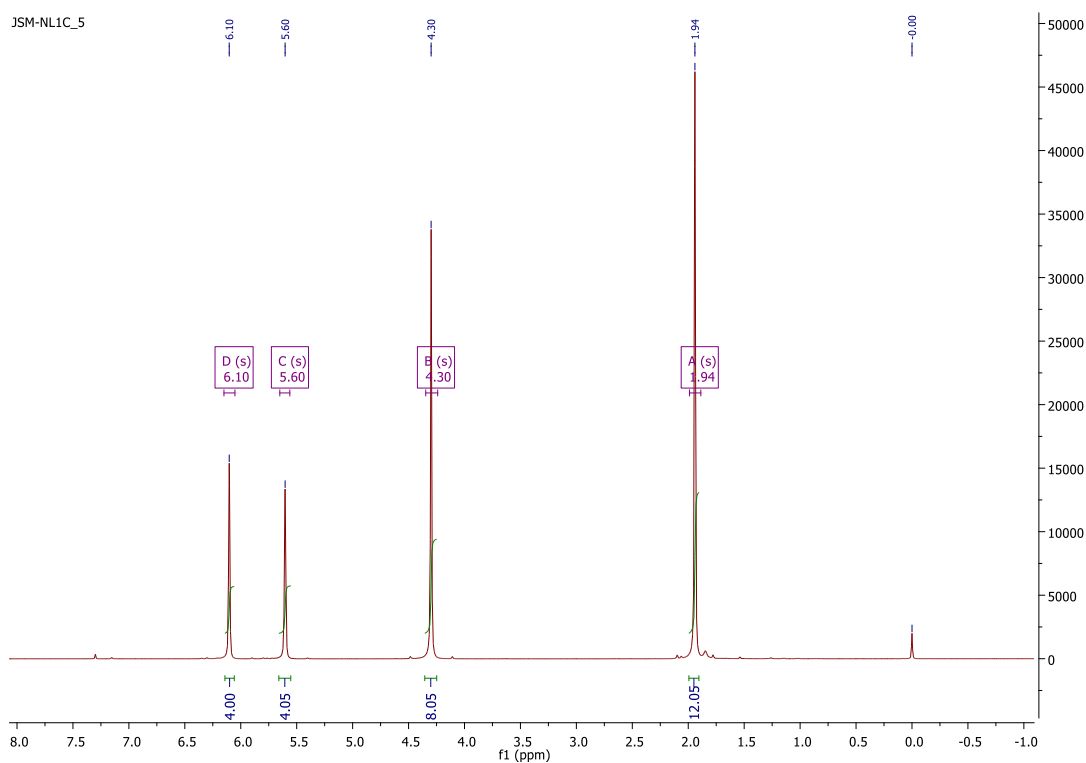


Figura 3.13- Espectro ^1H RMN do PE4MA

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6,10 (s, 4H, $=\text{CH}_2$), 5,60 (s, 4H, $=\text{CH}_2$), 4,30 (s, 8H, CH_2), 1,94 (s, 12H, CH_3).

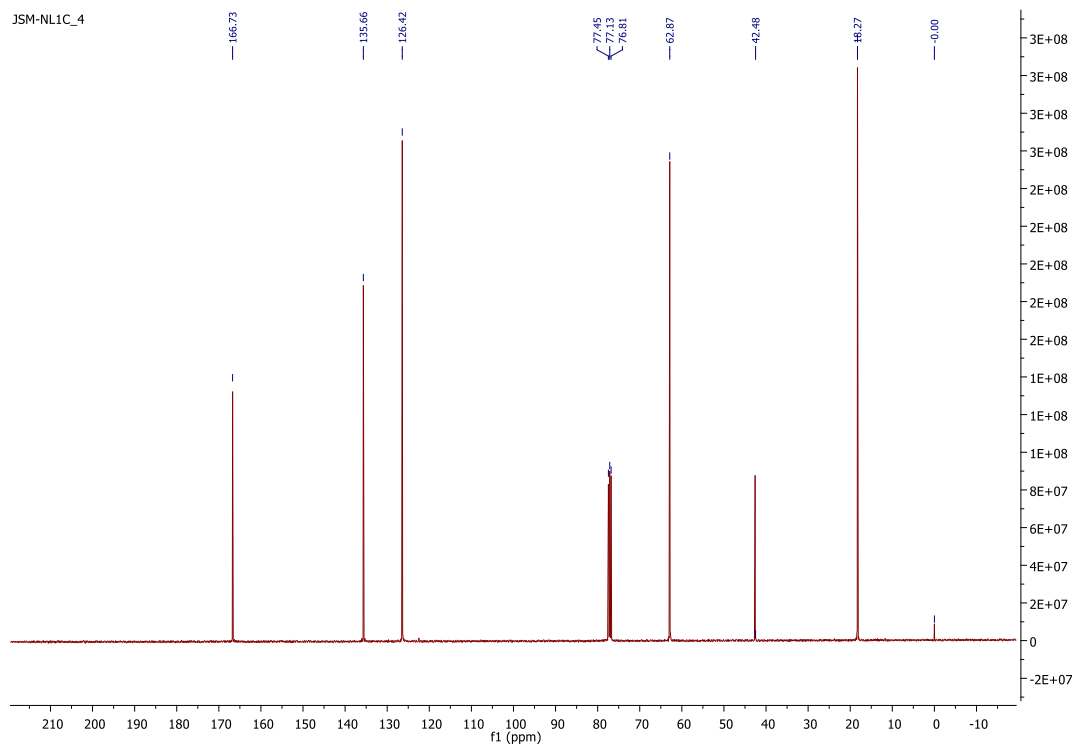


Figura 3.14- Espectro de ^{13}C RMN do PE4MA

^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 166,7 ($\text{C}=\text{O}$), 135,7 ($=\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 126,4 ($=\text{CH}_2$), 62,9 (CH_2), 42,5 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$), 18,3 (CH_3).

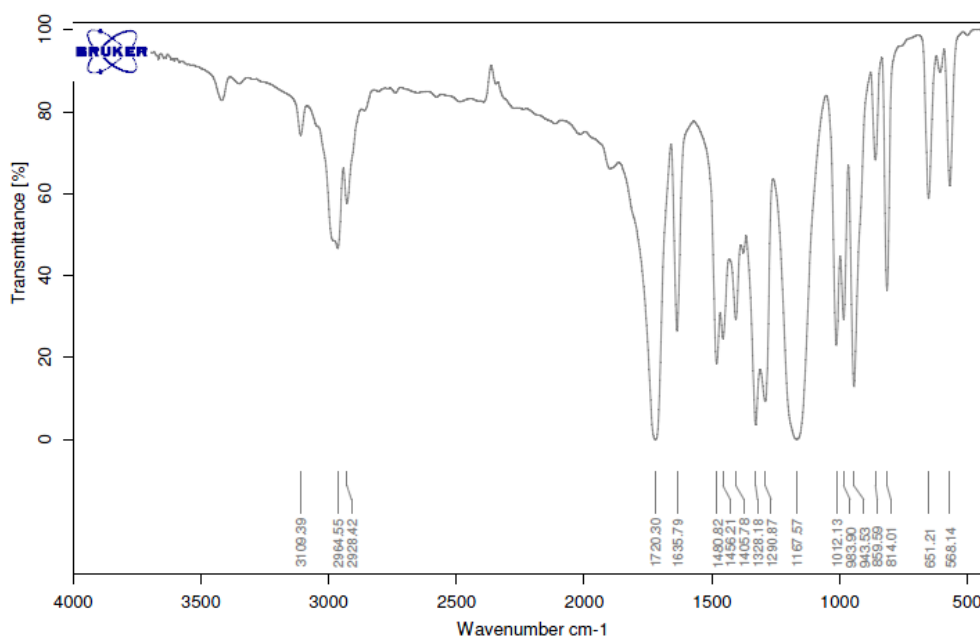


Figura 3.15- Espectro de FTIR do PE4MA

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν 2964,55 (CH₃), 1720,30 (OC=O), 1635,79 (C=C), 1167,57 (C-O).

Ponto de Fusão: 70 – 71°C

Análise Elementar C₂₁H₂₈O₈: C (61,75); H (6,91) Encontrado: C (61,38); H (6,82).

O composto obtido foi também caracterizado por DEPT, COSY e HMQC. Estes espectros encontram-se no apêndice 6 e apoiam a estrutura proposta.

3.2.3. Síntese do PE4DEGMA

A síntese do tetra-di-etilenoglicolmetacrilato de pentaeritritol (PE4DEGMA) compreende dois passos, como é demonstrado na figura 3.15. No primeiro passo pretende-se a introdução de dois grupos etoxi que por esterificação com o ácido metacrílico (segundo passo) originaria o tetra-di-etilenoglicolmetacrilato de pentaeritritol (PE4DEGMA). Estas sínteses não tiveram sucesso, tendo contudo sido testado várias condições.

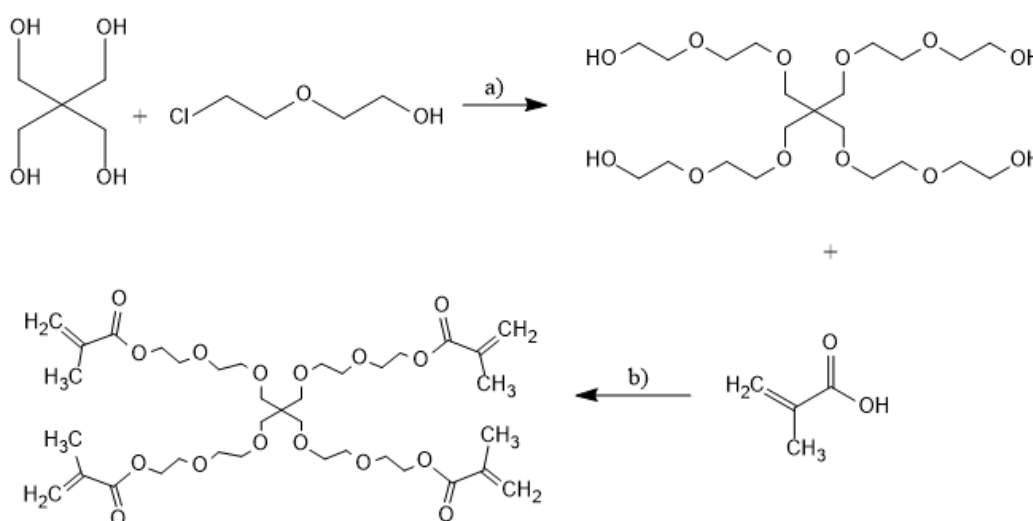


Figura 3.16- Esquema da reação do PE4DEGMA. a1) K₂CO₃/DMSO, 60°C, 24h; a2) K₂CO₃/DMSO, 130°C, 3 dias; a3) NaH/DMSO, 70°C, 24h; a4) NaH/DMSO, 130°C, 24h b) CH₃SO₂OH / Tolueno

Tentativa 1 e 2: Num balão, sob agitação, 2g de pentaeritritol (15 mmol) foram dissolvidos em 12 mL de DMSO. De seguida adicionaram-se 12,44g carbonato de potássio (90 mol). Por fim foi adicionado lentamente o 2-(2-cloroetoxi)etanol (6,33 mL;60 mmol). A mistura reacional ficou sob refluxo a 60°C durante um dia (1ª tentativa) e 130°C durante três dias (2ª tentativa).

Tentativa 3 e 4: A fim de testar uma base mais forte (NaH), procedeu-se do seguinte modo: a um balão, sob agitação e árgon, dissolveram-se 2g pentaeritritol (15 mmol) em 12 mL de DMSO. De seguida adicionou-se hidreto de sódio (2,16 g; 90 mmol). Depois de 30 minutos de reação foi adicionado o 2-(2-cloroetoxi)etanol (6,33 mL;60 mmol) gota a gota. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento a 70°C (3ª tentativa) e 130°C durante um dia (4ª tentativa).

As reações foram monitorizadas por TLC e os compostos visualizados com soluções de ácido fosfomolibdico (5g em etanol) 95mL e ácido sulfúrico (Etanol/H₂SO₄, 8:2) com aquecimento. Contudo, não foi detetada a presença de novos produtos.

Uma vez que não foi possível obter o composto pretendido (terta-di-etilenoglicol de pentaeritritol) esta abordagem foi abandonada.

Alternativamente, considerou-se ser viável a sequência indicada na figura 3.16 para futuras tentativas de síntese.

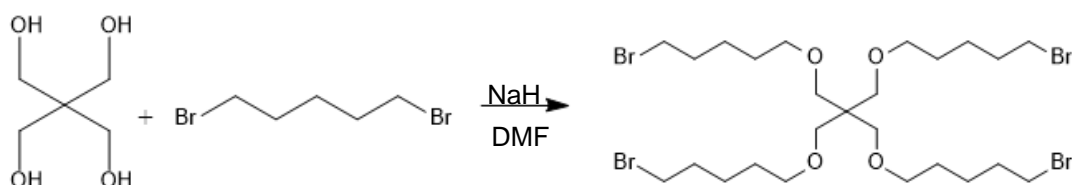


Figura 3.17- Esquema da reação com o 1,5-Dibromopentano.

3.3. Estudo do sistema contendo o monómero PE4MA

O primeiro passo no estudo do PE4MA foi o tempo de polimerização. Para este estudo utilizou-se uma mistura de 30% de PE4MA (1%AIBN) e 70% de E7. A reação realizou-se a 74°C a diferentes tempos de polimerização, utilizando sempre a mesma célula.

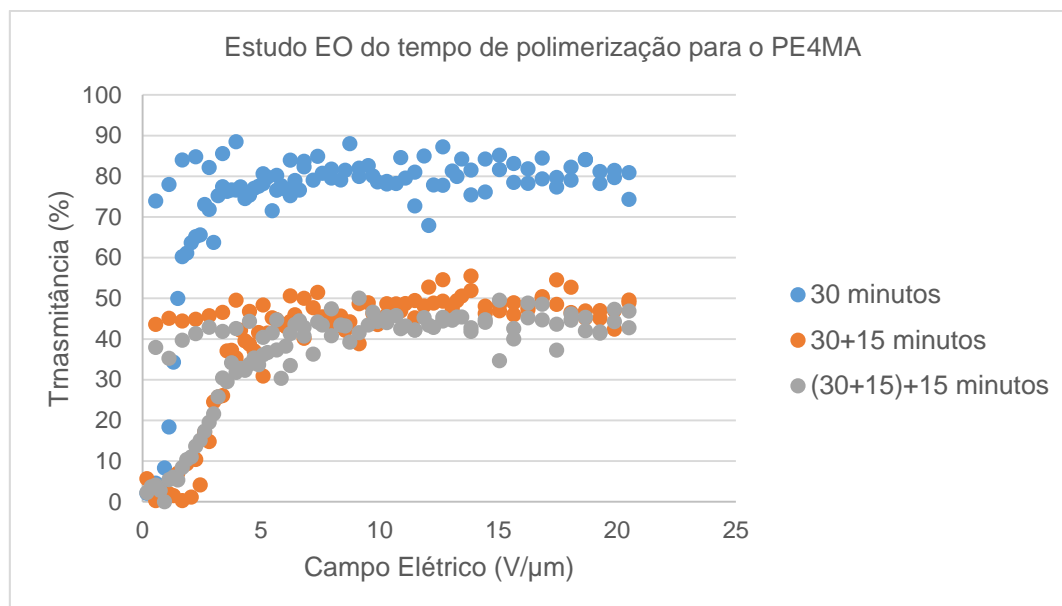


Figura 3.18- Estudo EO do tempo de polimerização para o PE4MA.

Através da figura 3.18 observa-se que o primeiro dispositivo foi testado com 30 minutos de polimerização. Para este caso os resultados são satisfatórios, o valor do E_{90} é baixo ($3\text{V}/\mu\text{m}$), o M é alto (92%) e o C também é alto (72%).

Depois do primeiro eletro-ótico, colocou-se a célula na estufa mais 15 minutos e através da microscopia de luz polarizada com polarizadores cruzados percebeu-se que houve excesso de polimerização. Através da figura 3.19 i) observa-se zonas que não são birrefringentes (polímero). Após o segundo eletro-ótico que está representado na figura 3.18 (30+15 minutos), observa-se que o M diminuiu, assim como a $T_{\text{máx}}$, o que mais uma vez comprova que há excesso de reticulação.

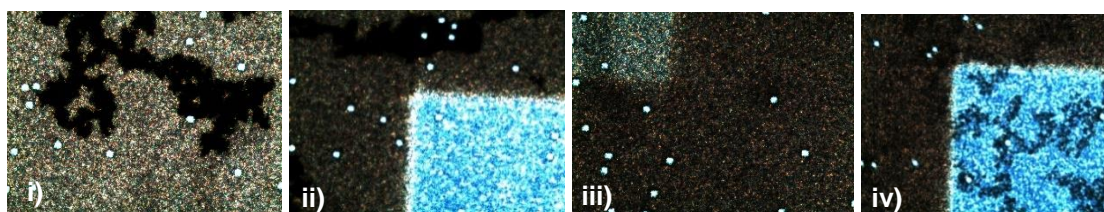


Figura 3.19-Imagens POM com polarizadores cruzados do estudo do tempo de polimerização. i) 30+15 Antes EO, ii) 30+15 Depois EO, iii) (30+15)+15 Antes EO, iv) (30+15)+15 Depois EO

Por último, colocou-se a célula mais 15 minutos na estufa e após a polimerização observou-se a célula no microscópio e percebeu-se que o M não foi totalmente removido como se pode comprovar na figura 3.19 iii). Neste caso, o M e o C diminuíram.

Assim concluiu-se que o melhor tempo de polimerização para o monómero PE4MA é de 30 minutos.

3.3.1. Variação de percentagem de cristal líquido

Após a definição do tempo de polimerização fez-se a variação de percentagem de cristal líquido. Para este estudo utilizaram-se três misturas diferentes onde a percentagem de cristal líquido variou entre 80% e 60%. Todas as amostras foram testadas com uma hora de polimerização.

Estudo Eletro-ótico

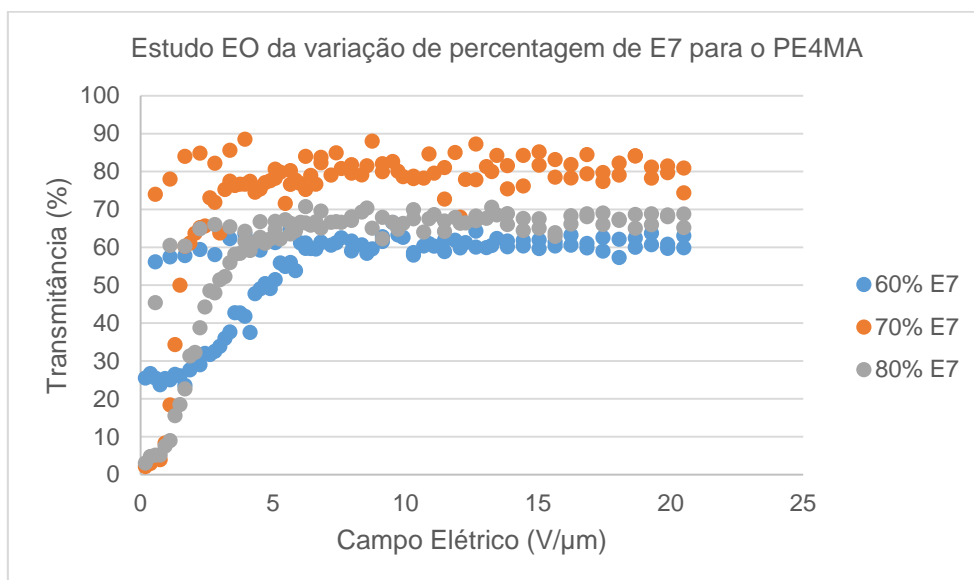


Figura 3.20- Estudo EO da variação da percentagem de E7 com PE4MA.

Ao observar a figura 3.20, percebe-se que o sistema com melhores resultados é o que contém 70% de cristal líquido e 30% de monómero, uma vez que é o que tem a maior percentagem de M (92%), menor valor do E_{90} (3 V/μm) e maior C (72%).

No caso do aumento da percentagem de cristal líquido (20% PE4MA +80% E7), o valor do E_{90} é mais elevado e os valores de M, C e $T_{máx}$ diminuem.

No caso em que a percentagem de cristal líquido é inferior, o valor de M diminui ligeiramente comparando com o sistema (30% PE4MA +70%E7), o valor do E_{90} aumenta e o C diminui.

Ao analisar estes resultados, concluiu-se que o melhor sistema é o que contém 30% de monómero.

☞ Microscopia de luz polarizada

Todas as amostras foram observadas no microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados. As imagens captadas antes e depois dos eletro-óticos efetuados nos estudos anteriores estão no apêndice 2.

3.3.2. Copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA

3.3.2.1. Sistema com 70% de E7

Com o objetivo de melhorar a resposta eletro-ótica do sistema anterior (30% DTMP4A + 70% E7), fez-se o estudo da copolimerização entre o monómero PE4MA e o oligômero PPGMA. Todos os estudos foram feitos com 30 minutos de polimerização.

☞ Estudo Eletro-ótico

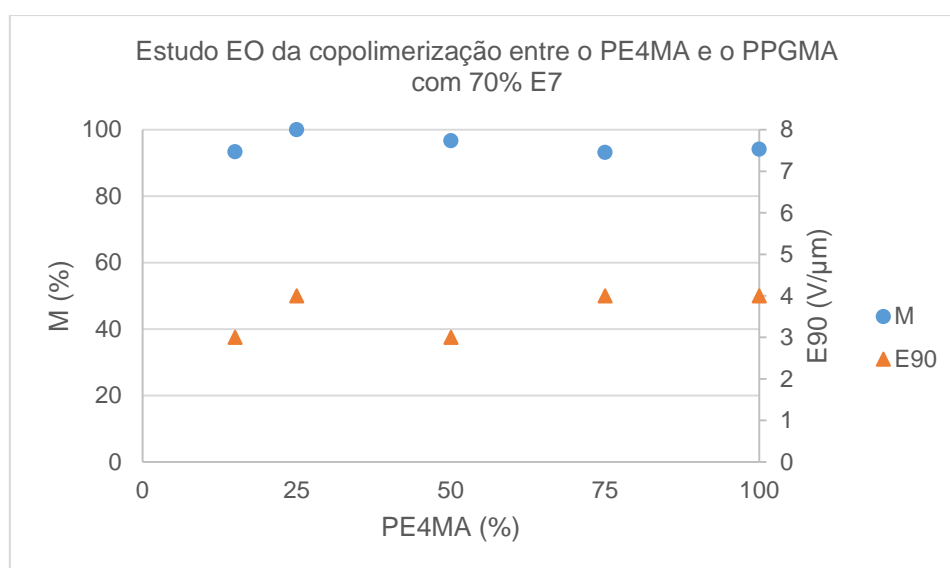


Figura 3.21- Estudo EO da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% de E7.

Tabela 3.2- Estudo da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% de E7.

	100% PE4MA/ 0% PPGMA	75% PE4MA/ 25% PPGMA	50% PE4MA/ 50% PPGMA	25% PE4MA/ 75% PPGMA	15% PE4MA/ 85% PPGMA	0% PE4MA/ 100% PPGMA
T₀ (%)	2	0	5	2	2	16
T_{máx} (%)	80	34	78	86	89	33
T_{off} (%)	74	31	76	87	83	30
M (%)	92	93	97	100	93	-
C (%)	72	31	71	85	81	14
E₉₀ (V/μm)	3	4	3	4	3	-

Através da figura 3.21 e da tabela 3.2, conclui-se que a copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA tem, no geral, resultados satisfatórios. Para este estudo percebe-se que o M nunca é inferior a 90% e o E₉₀ está compreendido entre 3 e 4 V/μm.

Neste estudo, o PDLC com 30% (25% PE4MA + 75% PPGMA) +70%E7, atinge um M de 100%, tem um valor de E_{90} relativamente baixo e um C de 85%, ou seja, este é o melhor sistema encontrado para o monômero PE4MA.

Ao analisar os dados na copolimerização com 70% de cristal líquido, observa-se que no sistema 30% (75% PE4MA + 25% PPGMA) +70%E7, apesar dos valores de M e E_{90} estarem dentro dos valores esperados, a $T_{máx}$ e o C não estão. Isto acontece, possivelmente, devido à dificuldade em homogeneizar a mistura. Como o PE4MA é um composto sólido, é difícil este se misturar com a pouca percentagem de oligômero PPGMA. Os estudos EO encontram-se no apêndice 4.

☞ Microscopia de luz polarizada

Todas as amostras foram observadas no microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados. Através da figura 3.22, podemos perceber que o sistema obteve um efeito de memória permanente máximo. As imagens captadas antes e depois dos eletro-óticos efetuados nos estudos anteriores estão no apêndice 2.



Figura 3.22- Imagens POM com polarizadores cruzados da mistura (30% (25% PE4MA + 75% PPGMA) (1%AIBN) + 70% E7) antes e depois do EO, respetivamente.

Microscopia eletrônica de varrimento

Para se fazer um estudo comparativo das morfologias destes sistemas, as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varrimento.

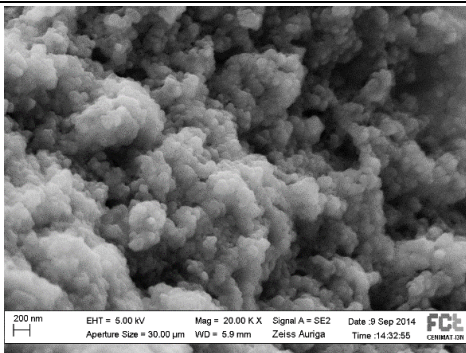
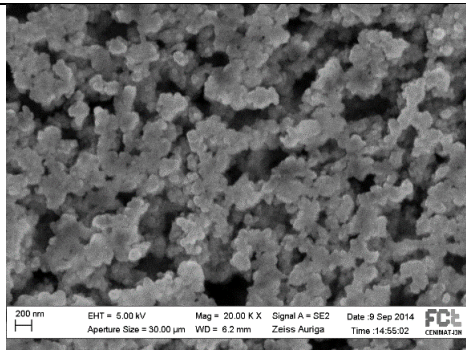
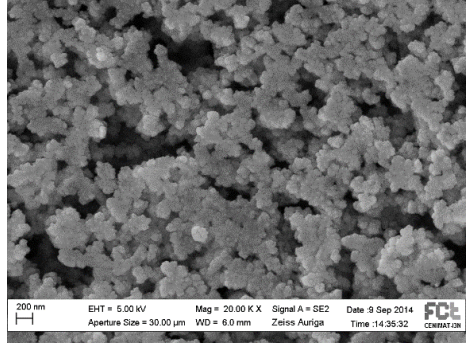
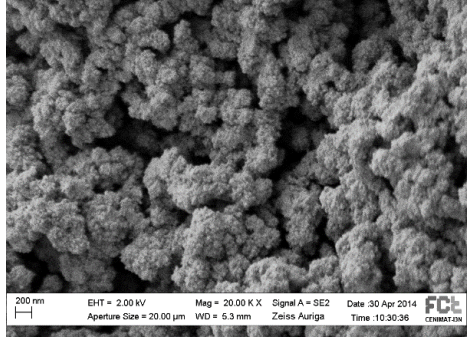
<p>70% E7 + 30% (25% PE4MA + 75% PPGMA) (1%AIBN)</p>	
<p>70% E7 + 30% (50% PE4MA + 50% PPGMA) (1%AIBN)</p>	
<p>70% E7 + 30% (75% PE4MA + 25% PPGMA) (1%AIBN)</p>	
<p>70% E7 + 30% (100% PE4MA + 0% PPGMA) (1%AIBN)</p>	

Figura 3.23- Imagens de SEM da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% E7.

Através da figura 3.23 observa-se que à medida que a percentagem de PE4MA aumenta o tamanho do *Polymer Ball* vai diminuindo e a estrutura fica com melhor definição. Quando existe 25% de PE4MA o tamanho é aproximadamente 200 nm, e quando só existe PE4MA o tamanho

diminui para aproximadamente 10 nm. Ainda assim, para o caso de 100% de PE4MA os *polymer ball* estão agrupados em *polymer ball* maiores na ordem dos 400-500 nm.

☞ Calorimetria diferencial de varrimento

Para se fazer um estudo comparativo entre as temperaturas de transição vítrea das misturas, foram preparadas amostras compostas pelo monómero e pelo oligómero com proporções diferentes. Com a calorimetria diferencial de varrimento foi também possível confirmar o ponto de fusão do composto sintetizado.

Através da figura 3.24 é possível observar que à medida que a percentagem de PE4MA diminui e consequentemente a percentagem de PPGMA aumenta, o ponto de fusão diminui. Também é possível calcular a T_g do monómero PPGMA e das misturas com menor percentagem de PE4MA.

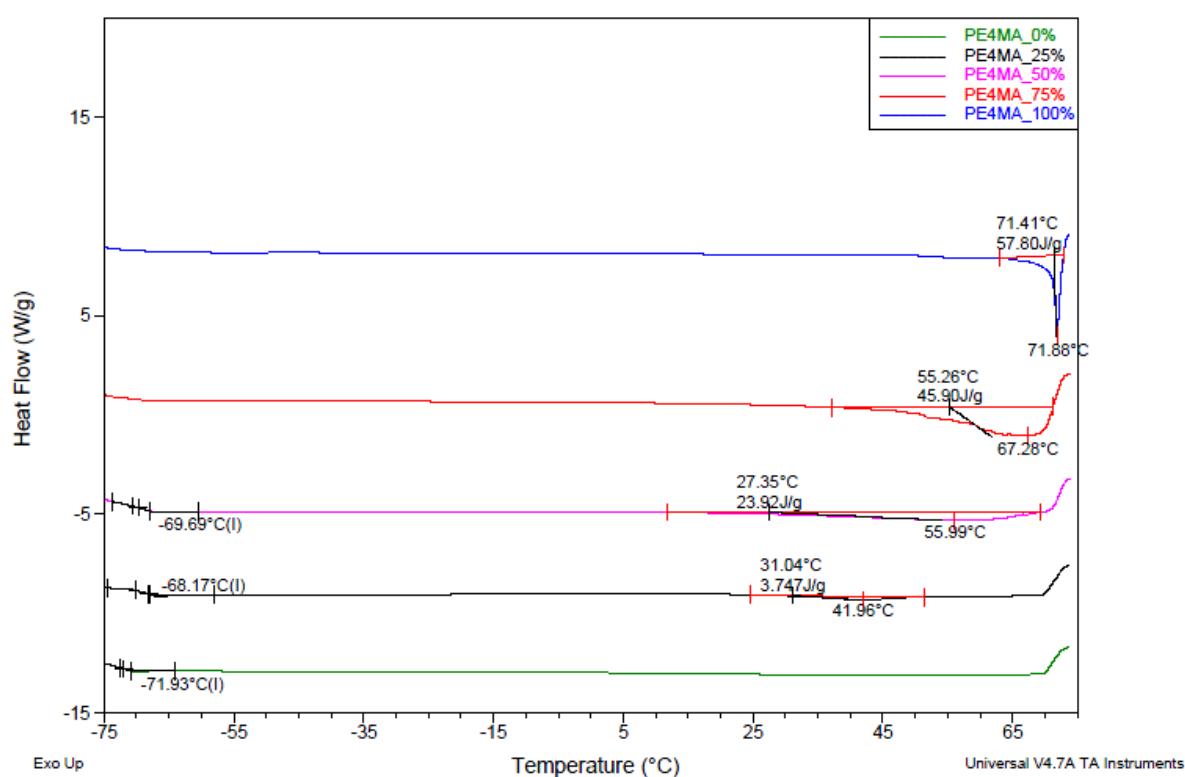


Figura 3.24- Análise de DSC de monómeros para o PE4MA e PPGMA.

A figura 3.25 ilustra as T_g das misturas detetadas por DSC após 30 minutos de polimerização. Depois dos 30 minutos de polimerização a amostra é aquecida até aos 220°C. Neste caso não é possível calcular a T_g do polímero PE4MA uma vez que esta técnica não tem sensibilidade suficiente para detetar T_g de polímeros muito reticulados. Uma alternativa para medir a T_g é a caracterização por análise mecânica dinâmica (DMA) que mede as propriedades mecânicas das amostras em função da temperatura [24], [28], [29].

Assim só é possível calcular a T_g da amostra do PPGMA polimerizado que é -42,74°C.

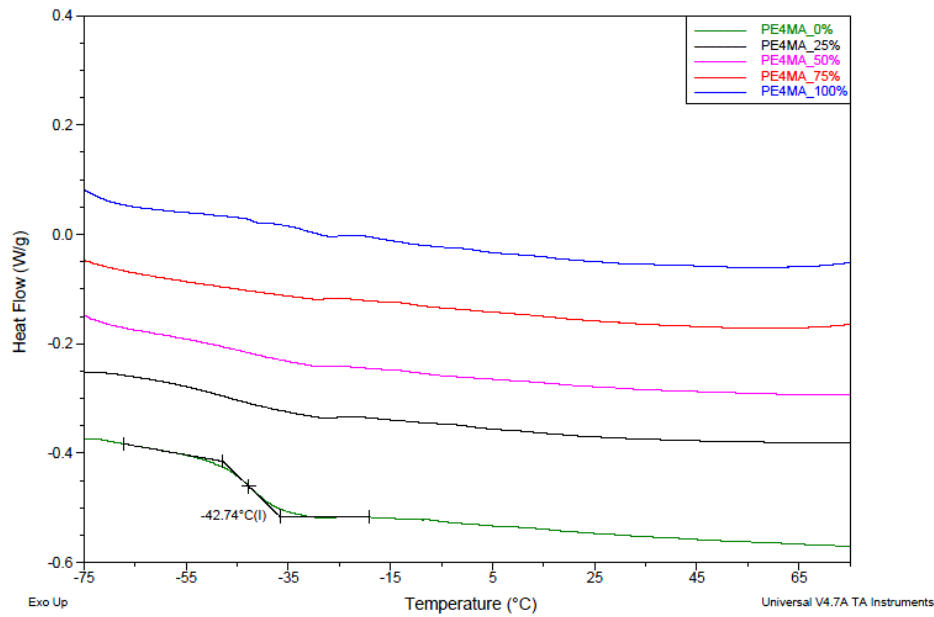


Figura 3.25- Análise de DSC de polímeros para o PE4MA e PPGMA.

☞ O efeito de memória permanente pode ser removido?

Realizaram-se vários testes eletro-óticos ao PDLc com 100% efeito memória permanente com o objetivo de perceber qual o comportamento da célula. Para remover o efeito de memória o dispositivo foi colocado na placa de aquecimento 2 minutos entre cada teste.

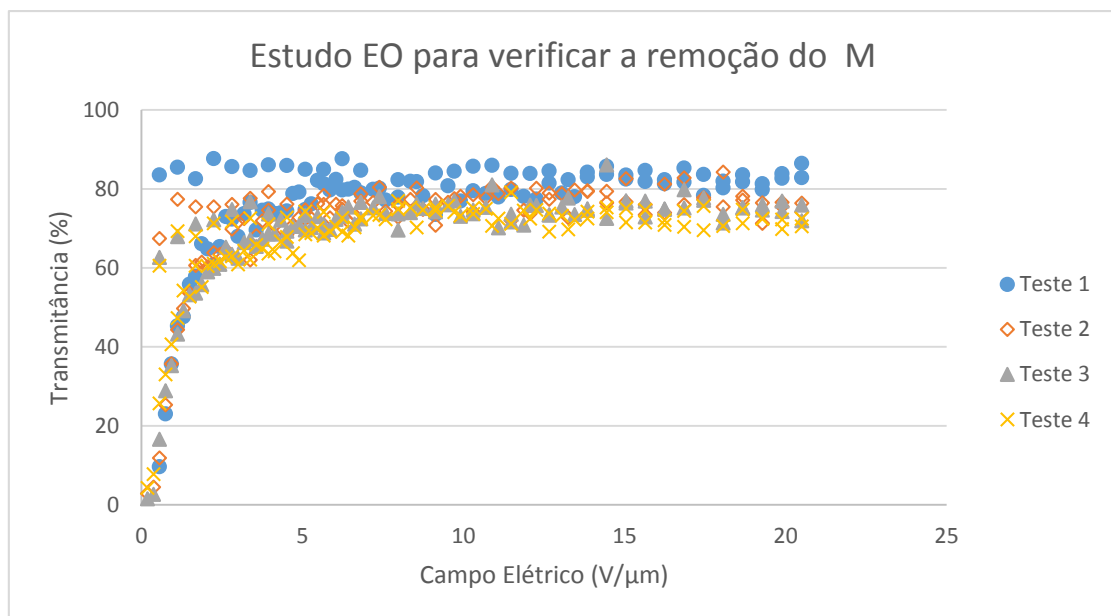


Figura 3.26- Estudo EO para verificar a remoção do M

Tabela 3.3- Estudo EO para verificar a remoção do M

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
T_0 (%)	0	3	2	4
$T_{\text{máx}}$ (%)	82	77	75	73
T_{off} (%)	84	67	63	61
M (%)	100	88	83	82
C (%)	84	65	61	56
E_{90} (V/ μm)	3	3	3	3

Ao observar a figura 3.26 e a tabela 3.3, conclui-se que o efeito de memória permanente é removido. Ainda assim o M diminui, uma vez que à medida que os testes são feitos o tempo de polimerização aumenta. Ao aumentar o tempo de polimerização, há excesso de reticulação e por isso a $T_{\text{máx}}$ diminui e a T_0 aumenta, o que leva à diminuição tanto do M como do C.

Todas as imagens captadas através de microscopia de luz polarizada com polarizadores cruzados estão no apêndice 2.

3.3.2.2. Sistema com 60% de E7

No estudo do monômero tetraacrilato de pentaeritritol (PE4A), o melhor resultado do M é obtido com um sistema com 60% de cristal líquido e 40% (50%PE4A + 50% PPGA) ^[24], por isso, foi também feita a copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com essa percentagem de E7. Mais uma vez, todos os estudos foram feitos com 30 minutos de polimerização.

Estudo Eletro-ótico

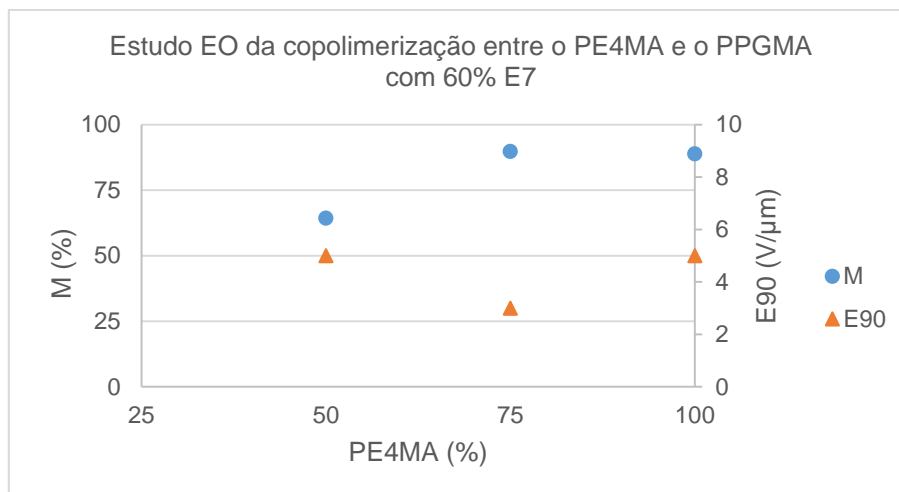


Figura 3.27- Estudo EO da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 60% de E7.

Através da figura 3.27 percebe-se que à medida que a percentagem de PE4MA diminui, e consequentemente a percentagem de PPGMA aumenta, o efeito de memória diminui.

Na copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA, percebeu-se que a mistura (40% (25%PE4MA + 75% PPGMA) + 60% E7) além de ter um efeito de memória muito baixo a $T_{\text{máx}}$ não tem um valor constante. Os estudos EO encontram-se no apêndice 5.

Através da figura 3.28 observa-se que depois de 12 V/ μm a transmitância diminui. Isto possivelmente acontece porque após esse valor de campo elétrico o índice de refração ordinário (n_o) do cristal líquido não coincide com o índice de refração do polímero (n_p).

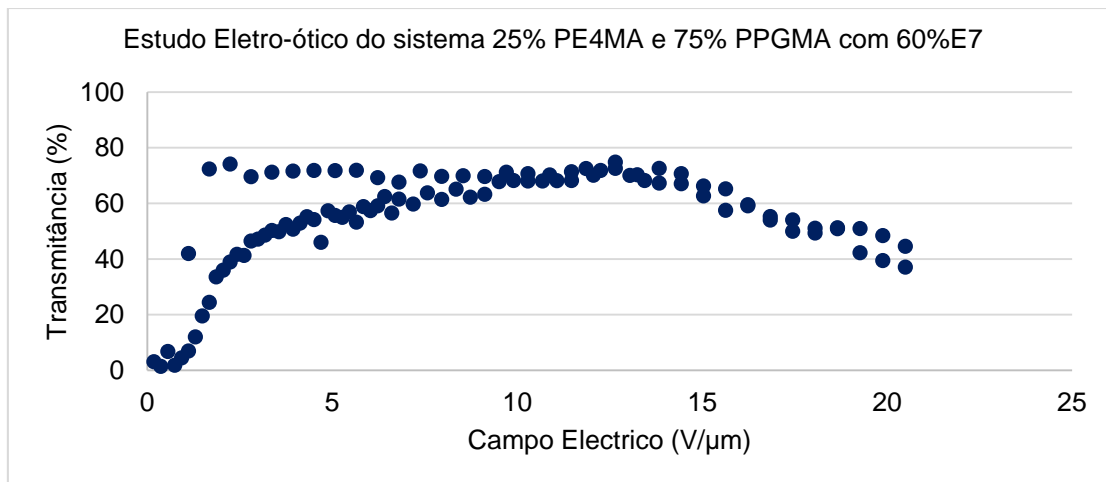


Figura 3.28- Estudo Eletro-ótico do sistema 25% PE4MA e 75% PPGMA com 60% de E7.

☞ Microscopia de luz polarizada

Todas as amostras foram observadas no microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados. As imagens captadas antes e depois dos eletro-óticos efetuados nos estudos anteriores estão no apêndice 2.

3.3.3. Aquecimento por efeito de Joule

Para este estudo utilizaram-se células com dois vidros condutores com uma maior área de aplicação. O processo de montagem destas células está descrito no capítulo 2.

Produziram-se PDLCs nas células com os vidros condutores com a amostra que obteve 100% de efeito memória nas LC20, contudo, este sistema não obteve efeito de memória permanente alto. Ainda assim, foi estudado o tempo necessário para aquecer a célula acima da temperatura de clarificação através do efeito de Joule.

Durante este estudo, mediu-se o valor da transmitância desde o início da aplicação da amperagem até a célula voltar novamente ao estado opaco. Assim que o valor da transmitância atingiu um valor estável a fonte foi desligada.

Foram então testadas quatro tipos de correntes: 0,10, 0,15, 0,20 e 0,22 A. Para se chegar a estes valores de amperagem é necessário fazer o ajuste da voltagem.

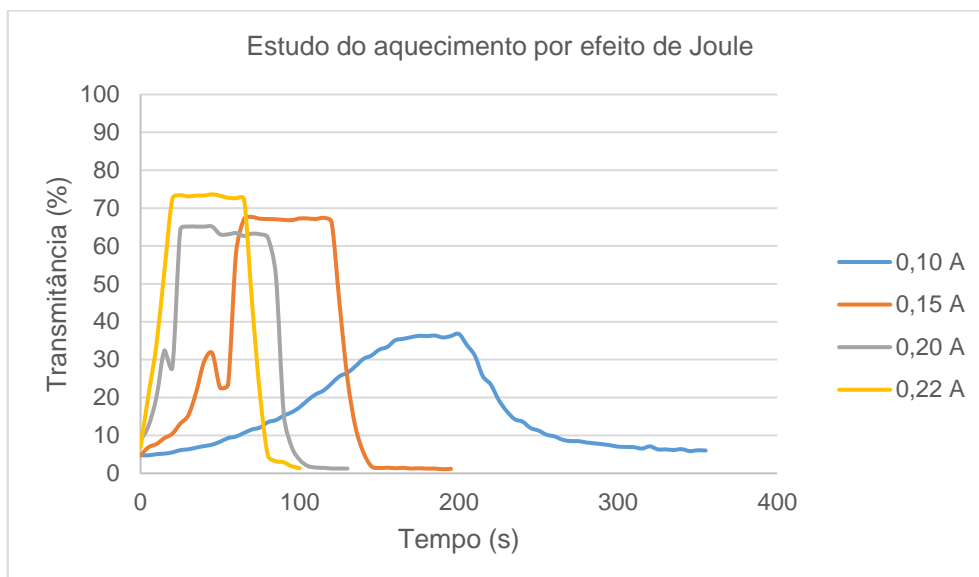


Figura 3.29- Estudo do aquecimento por efeito de Joule.

Tabela 3.4- Estudo do aquecimento por efeito de Joule.

Corrente (A)	Tempo até atingir T _c (s)	Tempo até voltar ao estado opaco (s)
0,10	160	195
0,15	65	110
0,20	25	90
0,22	20	65

Através da figura 3.29 e da tabela 3.4 é possível observar que após aplicação da amperagem a transmitância começa a aumentar até atingir um patamar. Ou seja, após a aplicação da amperagem a célula aquece, atinge uma T_c e fica transparente. Assim que a fonte é desligada a célula começa a arrefecer e volta ao estado opaco.

Quando maior é a amperagem, menor é o tempo que leva a atingir a T_c e menor o tempo que volta a ficar opaca.

4. Conclusão

Para a gravação de informação em PDLC é necessário encontrar um sistema que tenha um boa resposta eletro-ótica, ou seja, é essencial que o sistema tenha um elevado efeito de memória permanente, um E_{90} baixo e um contraste do estado de memória alto. É também importante que o sistema tenha a capacidade de alternar entre um estado transparente e um estado opaco. Para isso foram estudado dois tipos de monómeros, o DTMP4A e o PE4MA.

No estudo da variação da percentagem do cristal líquido para o monómero DTMP4A foi possível perceber que o PDLC com o melhor resposta eletro-ótica é o de 30% DTMP4A com 70% de E7. Através do estudo da copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA conclui-se que à medida que a percentagem de DTMP4A aumenta, e consequentemente a percentagem de PPGA diminui, os valores de M diminuem e os valores de E_{90} aumentam. Assim sendo, o melhor sistema é o que contém a proporção igual entre o monómero e o oligómero, (30% (50%DTMP4A + 50%PPGA) (1%AIBN) + 70% E7). Este sistema tem um M de 91%, o valor de E_{90} é de 5 V/ μm e o C é 72%.

No estudo da variação da percentagem do cristal líquido para o monómero sintetizado PE4MA foi possível perceber que o PDLC com o melhor resposta eletro-ótica é o que contém 70% de cristal líquido e 30% de monómero.

Através do estudo da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA conclui-se que o M nunca é inferior a 90% e o E_{90} está compreendido entre 3 e 4 V/ μm . O PDLC com melhor desempenho é 30% (25% PE4MA + 75% PPGMA) +70%E7 que atinge um M de 100%, tem um valor de E_{90} de 3 V/ μm e um C de 85%.

Com o estudo do aquecimento através do efeito de Joule, feito com a amostra com M=100%, é possível observar que após a aplicação da amperagem, a célula aquece até uma T_c e fica transparente. Assim que a fonte é desligada a célula começa a arrefecer e volta ao estado opaco. Através deste estudo conclui-se que quanto maior for o valor de amperagem, menor é o tempo que o PDLC leva a atingir a T_c e menor o tempo que volta a ficar opaca.

5. Bibliografia

- [1] A. Martins, “Os Cristais Líquidos,” *Fundação Calouste Gulbenkian*, 1991.
- [2] “ENGRI 124,” [Online]. Available: <http://people.ccmr.cornell.edu/~cober/mse124/index.html>. [Acedido em Setembro 2014].
- [3] P. J. Collings, *Liquid Crystals: Nature’s Delicate Phase of Matter*, New Jersey: Princeton University, 2002.
- [4] P. L. Almeida, *Estudo de optimização de um novo dispositivo electro-óptico tipo PDLC*, Dissertação de Doutoramento, Lisboa, 2003.
- [5] P. J. Collings e M. Hird, *Introduction To Liquid Crystal*, London: Taylor and Francis, 2004.
- [6] B. Senyuk, “Liquid Crystals: A Simple View on a Complex Matter,,” [Online]. Available: <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/>. [Acedido em Setembro 2014].
- [7] M. C. Silva, *Effect of surfactant on PDLC films with and without permanent memory effect*, Dissertação de Mestrado, Lisboa, 2013.
- [8] C. J. Silva, *Efeito da velocidade de polimerização na eficiência de PDLCs*, Dissertação de Mestrado, Lisboa, 2011.
- [9] J. He, B. Yan, B. Yu, S. Wang, Y. Zeng e Y. Wang, “The effect of molecular weight of polymer matrix on properties of polymer-dispersed liquid crystals,” *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 2745-2749, 2007.
- [10] P. Malik e K. Raina, “Droplet orientation and optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films,” *Optical Materials*, vol. 27, pp. 613-617, 2004.
- [11] C. W. R. University. [Online]. Available: plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm. [Acedido em Setembro 2014].
- [12] D. Coates, “Polymer-dispersed Liquid Crystals,” *J. MATER. CHEM*, vol. 5, pp. 2063-2072, 1995.
- [13] A. I. Mouquinho, K. Petrova, M. Barros e J. Sotomayor, “New Polymer Networks for PDLC Films Application,” em *New Polymer for Special Applications*, INTECH, 2012.
- [14] A. I. Mouquinho, *Selective synthesis under Microwave Irradiation of New Monomers for potential applications in PDLC films*, Dissertação de Mestrado, Lisboa, 2012.
- [15] F. Elouali e U. Maschke, “Effects of Monomer Structure on Morphology and Electro-Optical Properties of Polymer/Liquid Crystal Systems,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 543, pp. 107/[873]-116/[882], 2011.
- [16] J. Han, “Morphological Studies of Polymer Dispersed Liquid Crystal Materials,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 49, pp. 563-568, 2006.
- [17] J. Han, “Study of Memory Effects in Polymer Dispersed Liquid crystal Films,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 49, pp. 1482-1487, 2006.

- [18] R. Brás, O. García, M. Viciosa, S. Martins, R. Sastre, C. Dias, J. Figueirinhas e M. Dionísio, "Dielectric relaxation studies and electro-optical measurements in poly(triethylene glycol dimethacrylate)/nematic E7 composites exhibiting an anchoring breaking transition," *Liquid Crystals*, vol. 35, pp. 429-441, 2008.
- [19] "Lon Yuan Industrial," [Online]. Available: http://www.lypackaging.com/c_html_products/ito-film-for-pdlc-45.htm. [Acedido em Setembro 2014].
- [20] "Sigma-Aldrich," [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com>. [Acedido em Agosto 2014].
- [21] A. Brás, S. Henriques, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo, J. Sotomayor, J. Caldeira, C. Santos e M. Dionísio, "Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal-CO₂ Systems," *Electronic-Liquid Crystal Communications*, pp. 1-9, 2005.
- [22] L. Bedjaouia, N. Gogibusb, B. Ewenb, T. Pakulab, X. Coqueretc, M. Benmounaa e U. Maschke, "Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane," *Polymer*, vol. 45, pp. 6555-6560, 2004.
- [23] "Instec," [Online]. Available: <http://www.instec.com/>. [Acedido em Agosto 2014].
- [24] R. Santos, Smart Windows with Permanent Memory Effect, Dissertação de mestrado, Lisboa, 2014.
- [25] "Microscopyu," Nikon, [Online]. Available: <http://www.microscopyu.com/>. [Acedido em Agosto 2014].
- [26] Alonso e Finn, Física um curso universitário, São Paulo: ABDR, 1972.
- [27] P. Tipler, Física, Volume 3 Eletricidade e Magnetismo, Rio de Janeiro: LTC, 1995.
- [28] K. Anseth, C. Bowman e N. Peppas, "Dynamic mechanical studies of the glass transition temperature of photopolymerized multifunctional acrylates," vol. 31, pp. 229-233, 1993.
- [29] D. M. Price, "Thermomechanical, dynamic mechanical & dielectric methods," em *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002.

6. Apêndices

Apêndice 1 - Imagens POM com polarizadores cruzados no estudo do DTMP4A

Tabela 6.1- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise do tempo de polimerização para o DTMP4A.




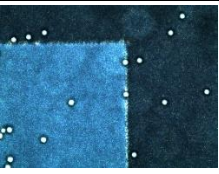





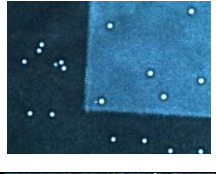


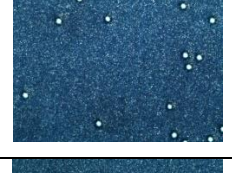
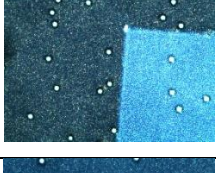
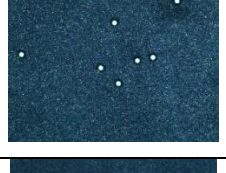


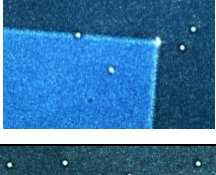
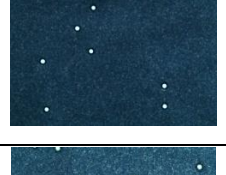

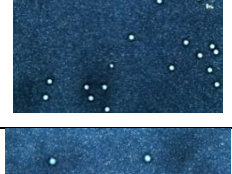

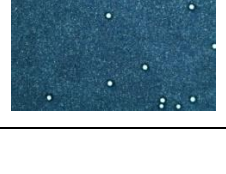
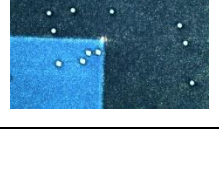


Tempo	Antes EO	Depois EO	Tempo	Antes EO	Depois EO
20 minutos			2 horas e 30 minutos		
30 minutos			3 horas		
40 minutos			3 horas e 30 minutos		
50 minutos			4 horas		
1 hora			4 horas e 30 minutos		
1 hora e 30 minutos			5 horas		
2 horas					

Tabela 6.2- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da variação da percentagem de cristal líquido para o DTMP4A

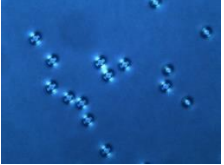
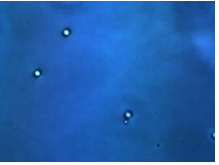
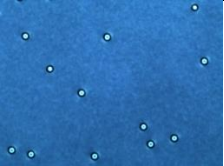
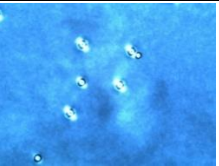







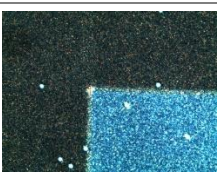

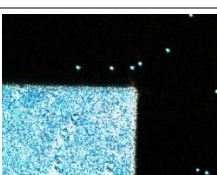
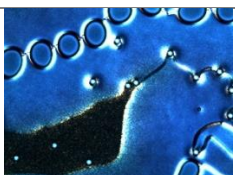
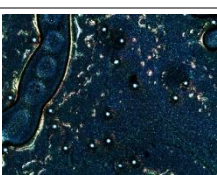
	Antes EO	Depois EO
50%E7 + 50% DTMP4A		
60%E7 + 40% DTMP4A		
70%E7 + 30% DTMP4A		
80%E7 + 20% DTMP4A		

Tabela 6.3- Imagens POM com polarizadores cruzados para a copolimerização entre o DTMP4A e o PPGA70%E7+30%(DTMP4A+PPGA)

	Antes EO	Depois EO
0%PPGA + 100% DTMP4A		
25%PPGA + 75% DTMP4A		
50%PPGA + 50% DTMP4A		
75%PPGA + 25% DTMP4A		

Apêndice 2 - Imagens POM com polarizadores cruzados no estudo do PE4MA.

Tabela 6.4- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da variação da percentagem de cristal líquido para o PE4MA.

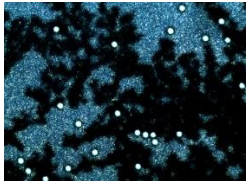
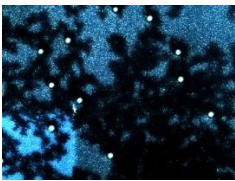

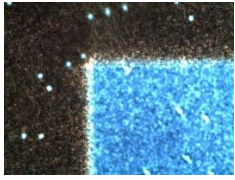
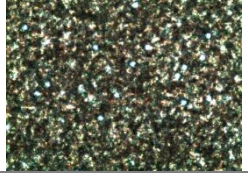
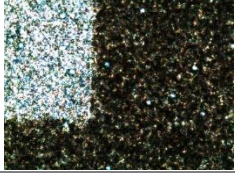
	Antes EO	Depois EO
60% E7 + 40% PE4MA		
70% E7 + 30% PE4MA		
80% E7 + 20% PE4MA		

Tabela 6.5- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da Copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com 70% 70% E7+30%(PE4MA+PPGMA).

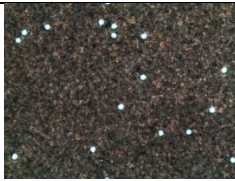
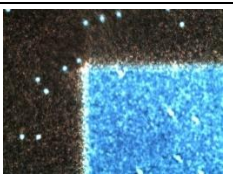

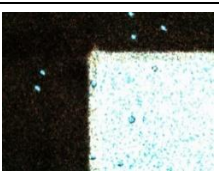
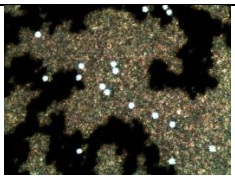
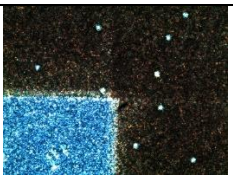

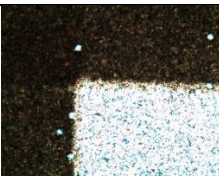

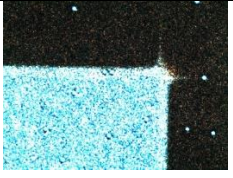
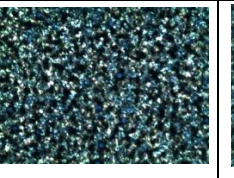
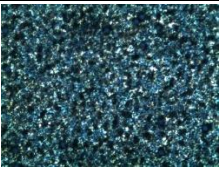
	Antes EO	Depois EO		Antes EO	Depois EO
0% PPGMA + 100% PE4MA			75% PPGMA + 25% PE4MA		
25% PPGMA + 75% PE4MA			85% PPGMA + 15% PE4MA		
50% PPGMA + 50% PE4MA			100% PPGMA + 0% PE4MA		

Tabela 6.6- Imagens POM com polarizadores cruzados para testes eletro-óticos ao sistema com $M= 100\%$, $30\%(25\%PE4MA+75\%PPGMA)/70\%E7$.




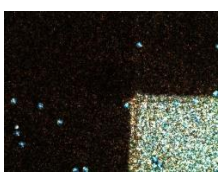
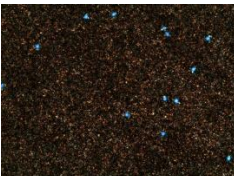
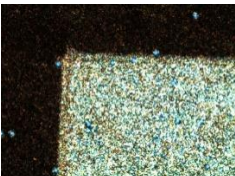

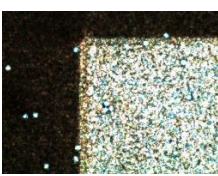
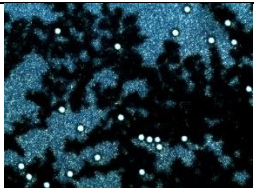
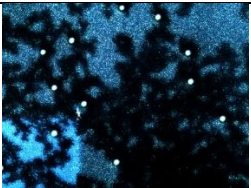
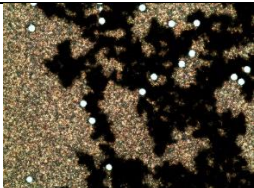
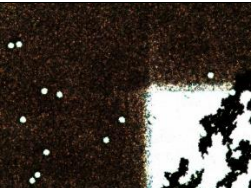

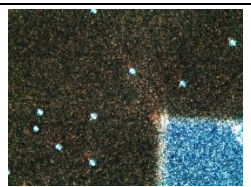


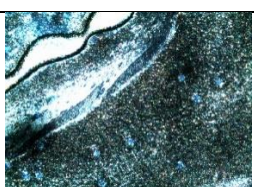

	Antes EO	Depois EO		Antes EO	Depois EO
Teste 1			Teste 3		
Teste 2			Teste 4		

Tabela 6.7- Imagens POM com polarizadores cruzados para a análise da copolimerização entre o PE4MA e o PPGMA com $60\% E7+40\%(PE4MA+PPGMA)$.

	Antes Eletro-ótico	Depois Eletro-ótico
0%PPGMA + 100% PE4MA		
25%PPGMA + 75% PE4MA		
50%PPGMA + 50% PE4MA		
75%PPGMA + 25% PE4MA		
100%PPGMA + 0% PE4MA		

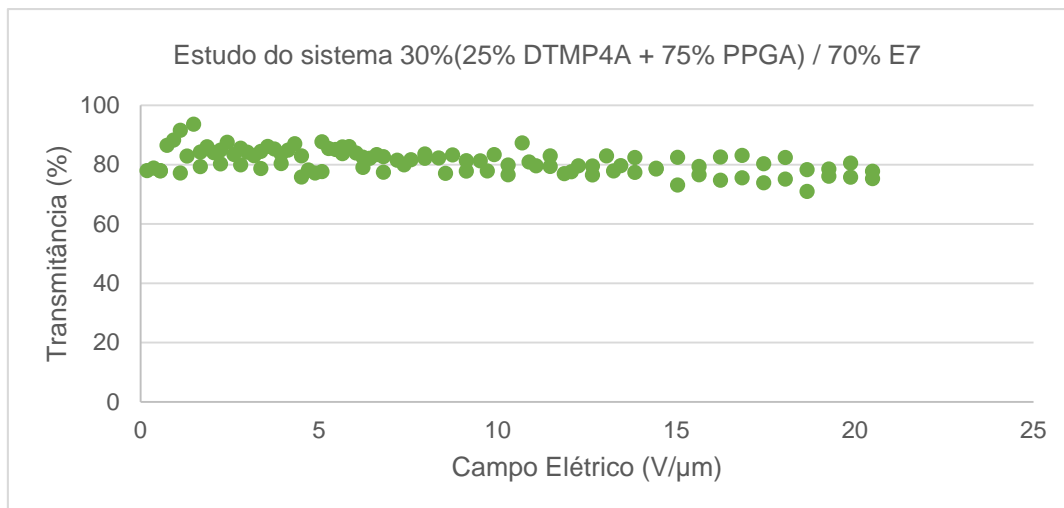
Apêndice 3 – Estudos EO para a copolimerização entre o DTMP4A e PPGA com 70% E7


Figura 6.1- Estudo do sistema 30% (25% DTMP4A + 75% PPGA) / 70% E7.

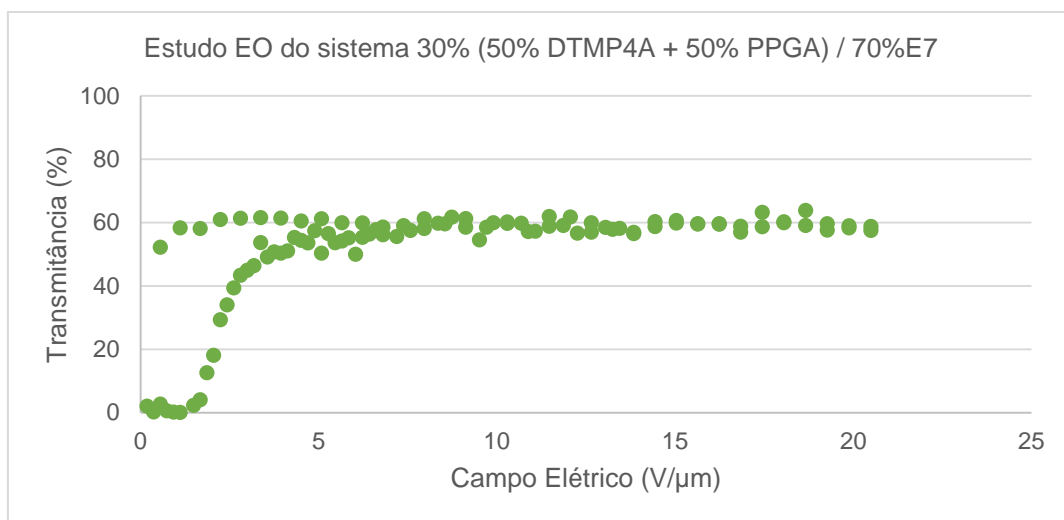


Figura 6.2- Estudo EO do sistema 30% (50% DTMP4A + 50% PPGA) / 70% E7.

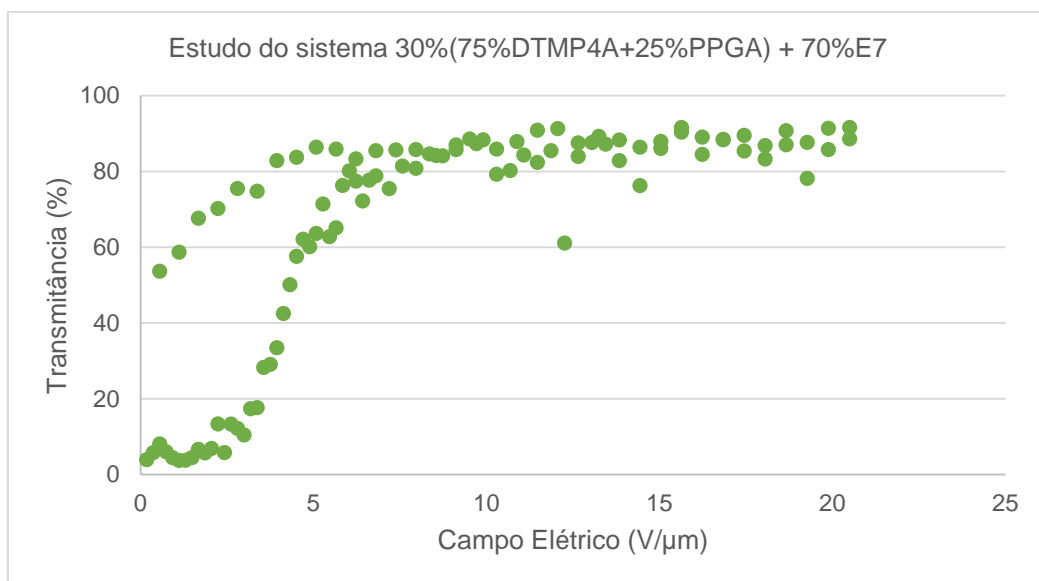


Figura 6.3- Estudo do sistema 30% (75%DTMP4A+25%PPGA) + 70%E7.

Apêndice 4 – Estudos EO para a copolimerização entre o PE4MA e PPGMA com 70% E7.

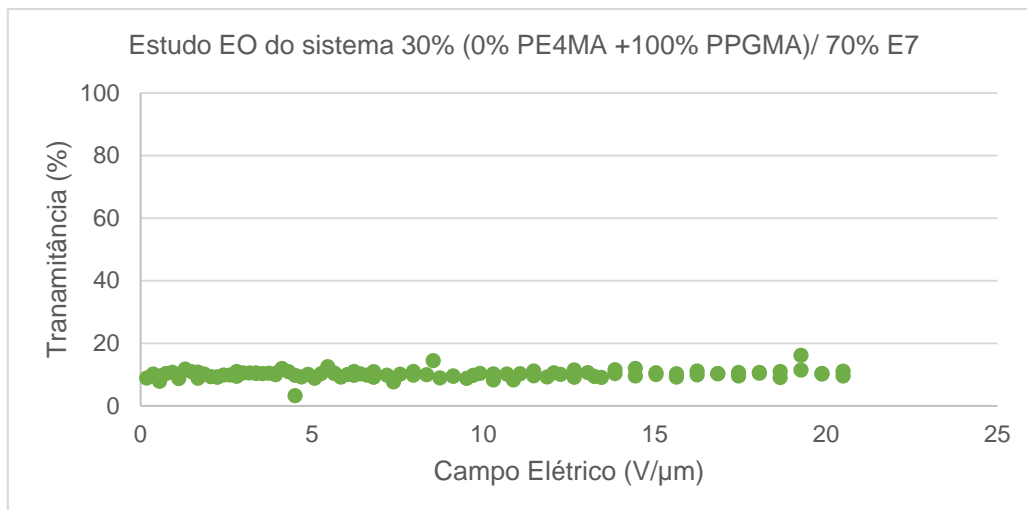


Figura 6.4- Estudo EO do sistema 30% (0% PE4MA + 100% PPGMA) / 70% E7.

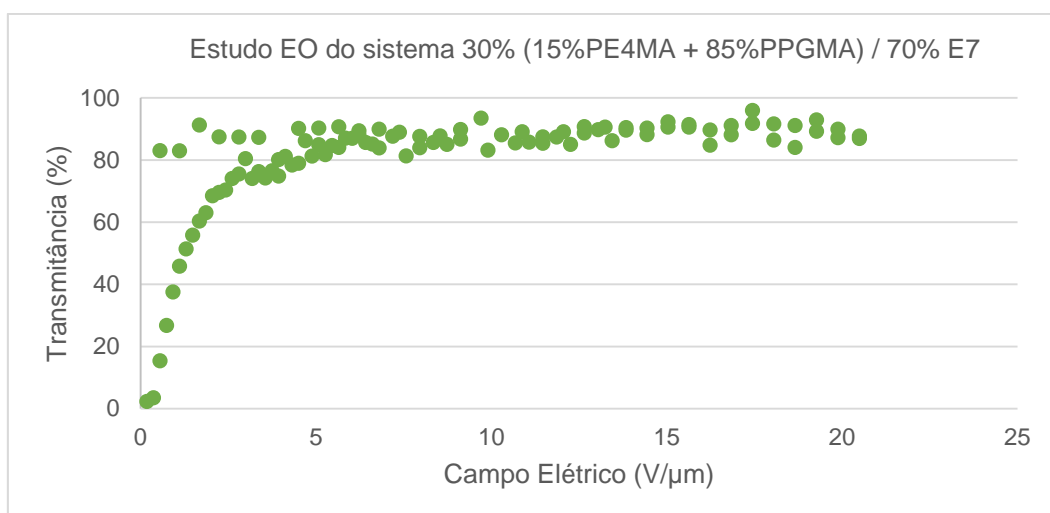


Figura 6.5- Estudo EO do sistema 30% (15% PE4MA + 85% PPGMA) / 70% E7.

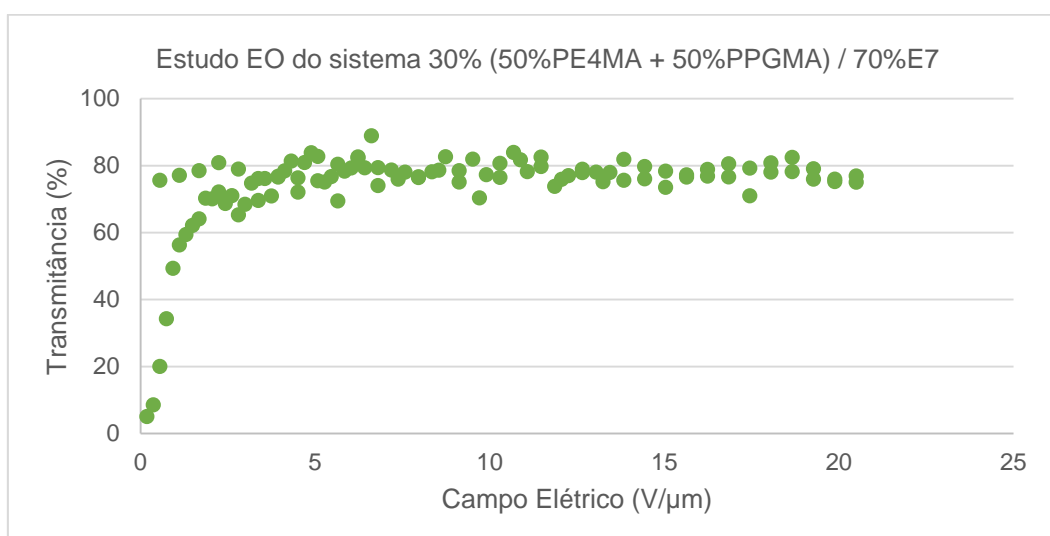


Figura 6.6- Estudo EO do sistema 30% (50% PE4MA + 50% PPGMA) / 70% E7.

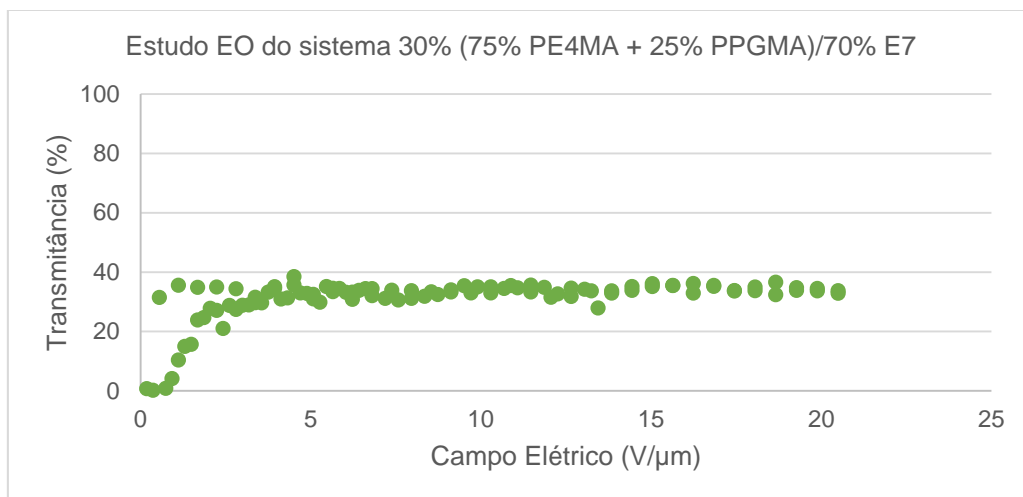


Figura 6.7- Estudo EO do sistema 30% (75% PE4MA + 25% PPGMA)/70% E7.

Apêndice 5 – Estudos EO para a copolimerização entre o PE4MA e PPGMA com 60% E7.

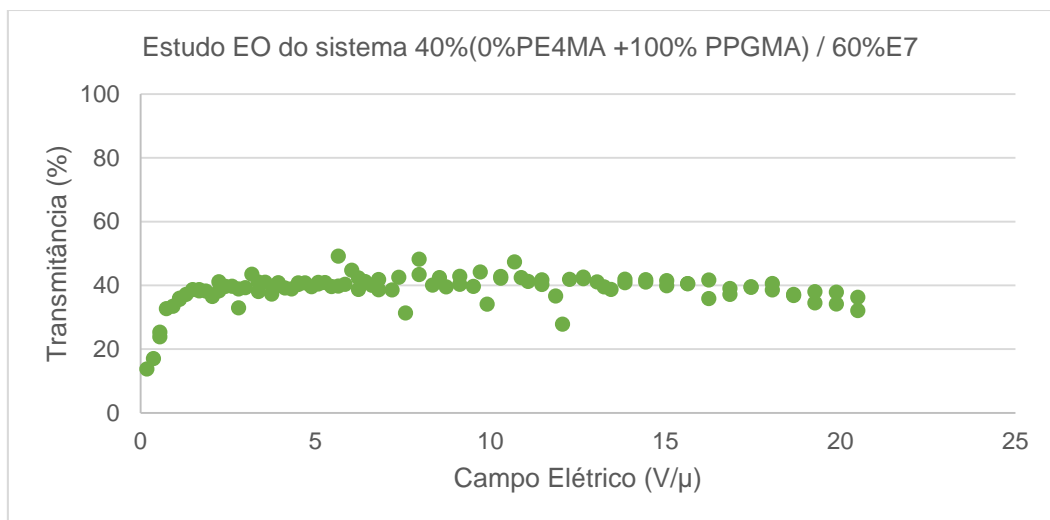


Figura 6.8- Estudo EO do sistema 40%(0%PE4MA + 100% PPGMA) / 60%E7.

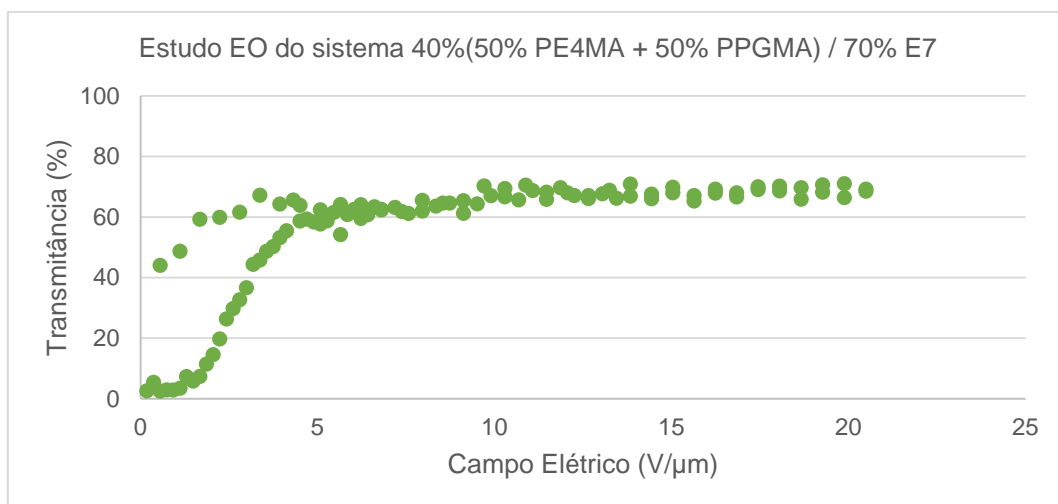


Figura 6.9- Estudo EO do sistema 40%(50% PE4MA + 50% PPGMA) / 70% E7.

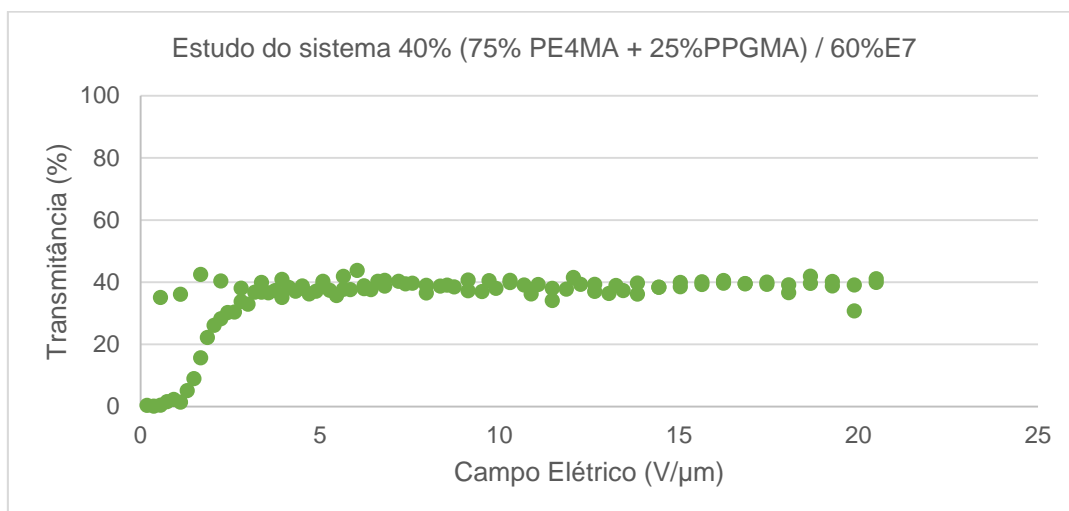


Figura 6.10- Estudo do sistema 40% (75% PE4MA + 25%PPGMA) / 60%E7.

Apêndice 6 -Espectros de DEPT, COSY e HMQC

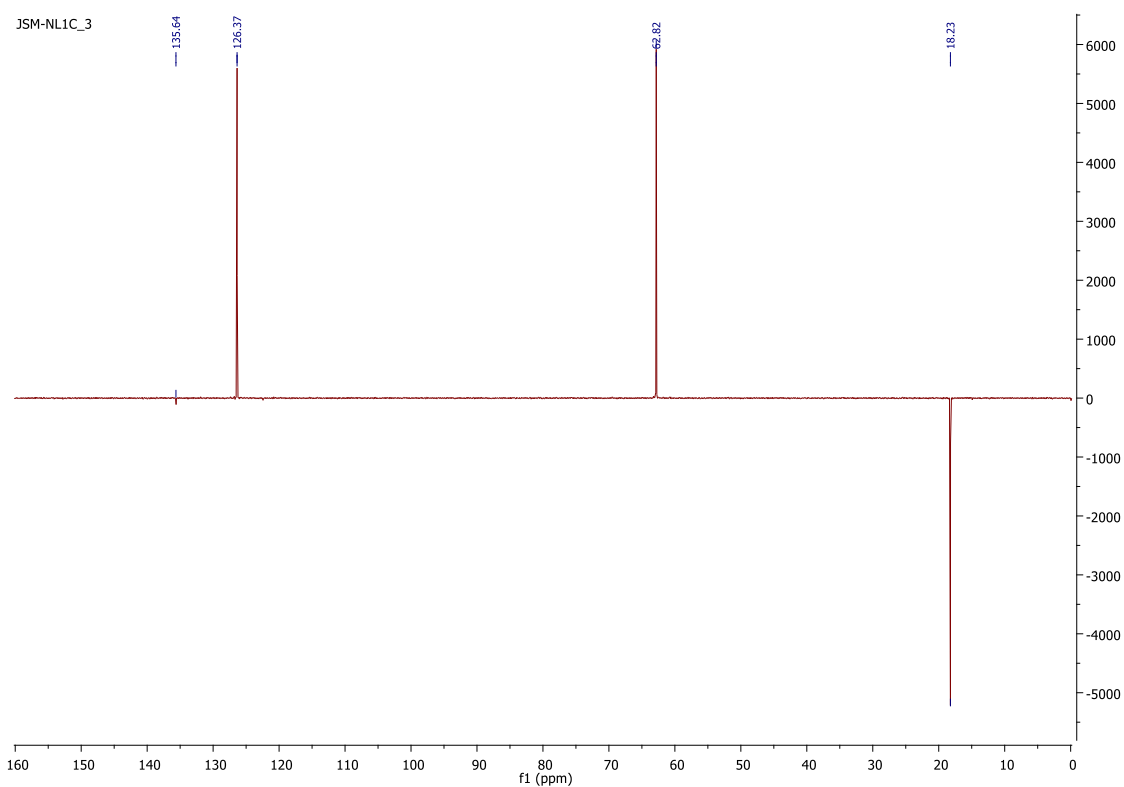


Figura 6.11- Espectro de DEPT do PE4MA.

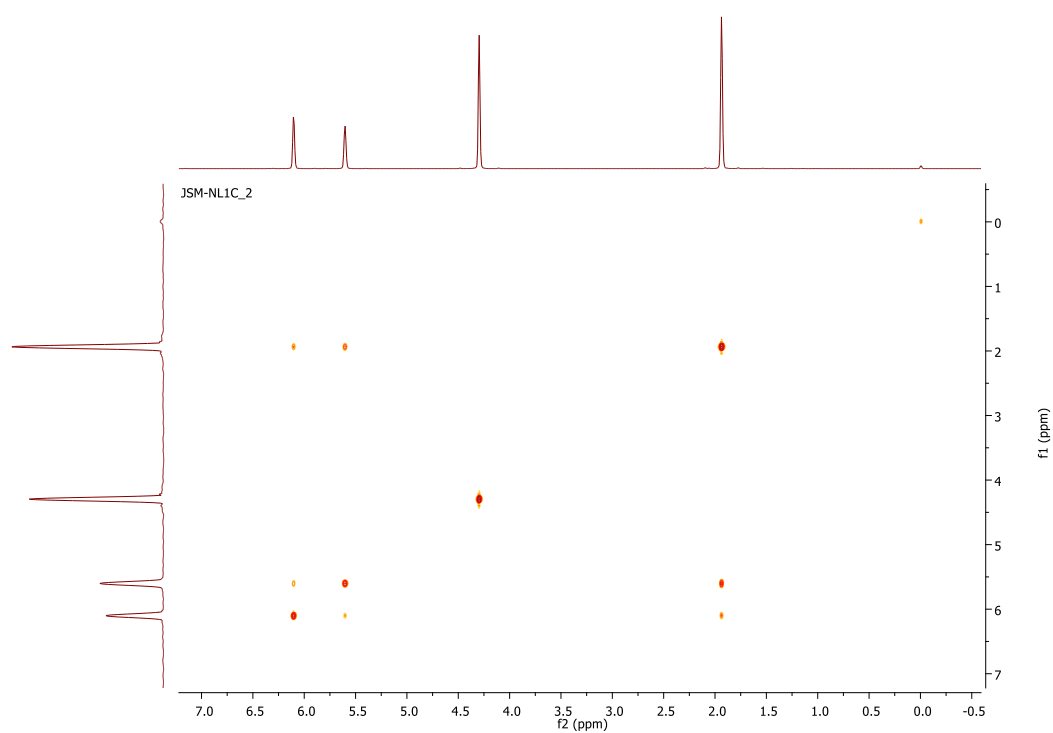


Figura 6.12- Espectro de COSY do PE4MA.

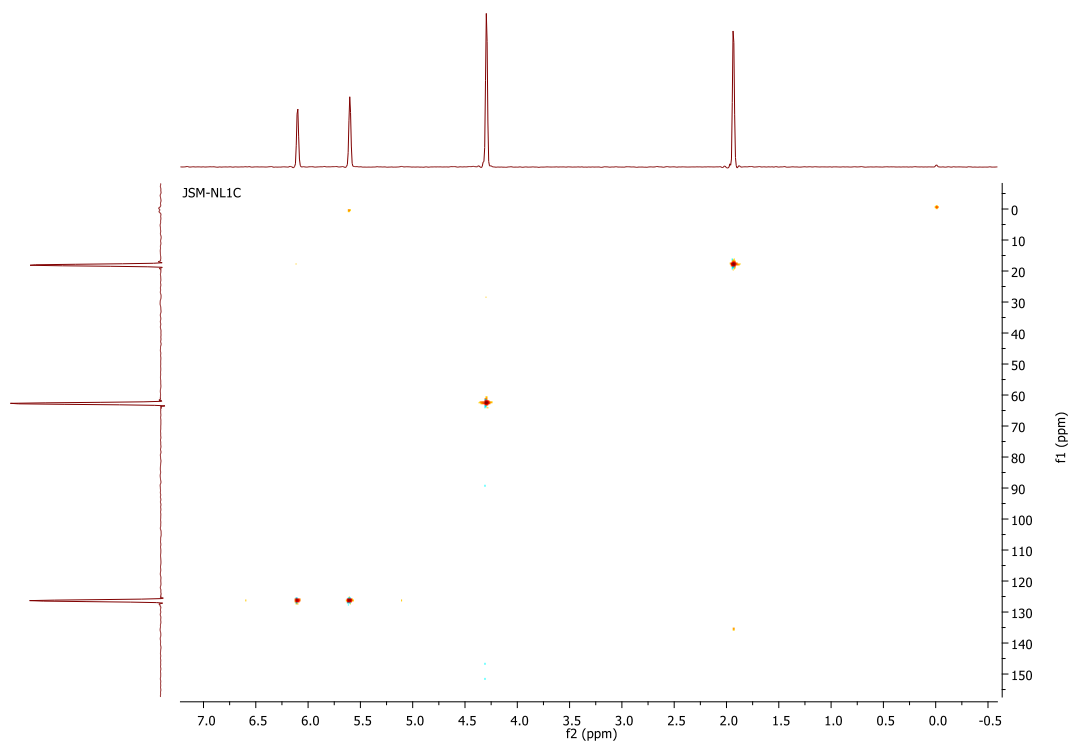


Figura 6.13- Espectro de HMQC do PE4MA.